

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

EDMOND WEISLINGER

MAÎTRE-ASSISTANT

PREMIÈRE THÈSE : **CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
ÉLECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX. CAS DE LI +**

DEUXIÈME THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues publiquement le Juin 1963, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. J. REGNIER
G. CHAMPIER

J. LEGRAS

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

EDMOND WEISLINGER

MAÎTRE-ASSISTANT

**PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
ÉLECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX. CAS DE Li^+**

DEUXIÈME THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues publiquement le

Juin 1963, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. J. REGNIER
G. CHAMPIER

J. LEGRAS

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Edmond WEISLINGER

MAÎTRE ASSISTANT



PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
ÉLECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX CAS DE LI

DEUXIÈME THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenue publiquement le
Juin 1953, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARBIOT
Examinateurs : MM. J. RECHER
G. CHAMPIER

J. LÉGRAS

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

1^o Assesseur : M. AUBRY

2^o Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE
LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ -
DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER -
CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie Physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	DELAMARE	DEBOUTTEVILLE Zoologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	Mme ROIZEN	Physique
BOLFA	Minéralogie	KERN	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie	BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physique appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie minérale	NEEL	Chimie ind. organique
DUVAL	Chimie	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	WEPPE	Minéralogie appliquée
FRUHLING	Physique	BERNARD	Géologie appliquée
SUHNER	Physique expérimentale		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.			
WERNER	Botanique	GUDEFIN	Physique
REGNIER	Physico-chimie	HORN	Physique
CONDE	Zoologie	CERF	Mathématiques générales
GUSSE	Génie chimique	FRENTZ	Biologie animale
CHAMPIER	Physique	Mme HERVE	Math. (propédeutiques)
GAY	Chimie biologique	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Physique M.P.C. (Epinal)
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
		N.	Physique théor. et nucl.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.			
EYMARD	Math. (propédeutique)	DEVIOT	Physique du solide
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques

Secrétaire Principal : M. CARON

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur Jean BARRIOL, professeur de chimie théorique à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, et les calculs numériques ont été effectués, pour la plupart, sur machine I.B.M. type 650 à tambour magnétique du Centre de Calcul Automatique de l'Université de Nancy.

Il nous est particulièrement agréable d'adresser nos remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à Monsieur J. BARRIOL qui nous a prodigué ses conseils et dont l'aide patiente nous a éclairé jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Monsieur G. CHAMPIER nous a fait l'honneur de participer à notre jury et de nous proposer le second sujet. Son aide matérielle nous a été indispensable. Qu'il trouve ici l'expression de notre plus profonde reconnaissance.

Nous remercions très sincèrement Monsieur J. REGNIER d'avoir bien voulu participer à notre jury.

Monsieur J. LEGRAS, professeur à la Faculté des Sciences et Directeur du Centre de Calcul Automatique de l'Université de Nancy nous a aidé à mener à bien ce travail en nous permettant l'emploi de sa calculatrice sans laquelle les développements numériques eussent été impossibles. Il a bien voulu participer à notre jury et nous l'en remercions vivement.

Nous tenons enfin à remercier particulièrement notre collègue Monsieur DEPAIX pour ses remarques judicieuses, ainsi que tous ceux dont l'aide matérielle a permis de mener à bien l'impression du présent travail.

I N T R O D U C T I O N

La connaissance des valeurs des polarisabilités électriques des ions des atomes et des molécules est un problème que les recherches récentes tant expérimentales que théoriques n'ont pas encore résolu avec certitude, étant donné la complexité des interactions. A plus forte raison il est difficile d'approcher les variations de ces grandeurs, compte-tenu de l'entourage de l'atome. Les variations des polarisabilités interviennent cependant dans de nombreuses théories physiques, notamment celle de la diffusion de la lumière (spectre de Raman).

Nous avons donc mis au point, dans une première partie, une nouvelle méthode de calcul des polarisabilités des ions monoatomiques et des atomes, qui a été confrontée avec les valeurs expérimentales et théoriques des différents auteurs.

Une seconde partie est consacrée à la mise au point d'une méthode variationnelle permettant d'aborder le calcul des modifications de polarisabilités avec les déformations. La méthode indiquée a été essayée dans le cas simple de l'ion lithium. Ce travail nous a permis d'étudier en même temps les variations de l'écran électrostatique, de l'énergie de compression, du rayon ionique et du comportement électronique en fonction des déformations.

La détermination des polarisabilités se fait par un calcul variationnel utilisant la forme approchée des fonctions d'onde de l'état excité proposée dans un travail antérieur de BARRIOL et REGNIER. L'approximation est étendue et l'on est conduit à modifier légèrement les valeurs du nombre atomique apparent qui intervient dans la forme de SLATER des orbitales atomiques de départ.

La déformation du nuage électronique est étudiée par l'introduction d'une barrière de potentiel à l'aide de la fonction de FERMI.

L'ensemble des résultats obtenus semble très cohérent et confirme ainsi la validité de la méthode.

PREMIERE PARTIE

CALCUL VARIATIONNEL DES POLARISABILITES IONIQUES

Les ions et les atomes soumis à l'établissement d'un champ électrique sont supposés entièrement libres dans cette première partie. Aucune contrainte extérieure n'a modifié le nuage électronique avant l'action du champ électrique.

Nous écrirons tout d'abord l'équation des ondes pour l'ion sous la forme symbolique habituelle :

$$(1) \quad H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

Ici ψ_0 représente la fonction d'onde multiélectronique décrivant l'état normal, d'énergie E_0

L'établissement du champ électrique $\vec{f}$ dirigé suivant l'axe Ox introduit un terme de perturbation dans l'hamiltonien qui prend la nouvelle forme :

$$(2) \quad H = H_0 - efX \quad \text{avec} \quad X = \sum_{r=1}^v x_r$$

la somme définissant X étant effectuée sur les coordonnées x_r des v électrons de l'ion considéré. La fonction d'onde ψ qui représente la distribution électronique après établissement du champ peut toujours être mise sous la forme :

$$(3) \quad \psi = A_0 \psi_0 + f\phi$$

en introduisant une fonction ϕ orthogonale à ψ_0 . La méthode variationnelle consiste à partir d'une telle famille de fonctions ψ dépendant de un ou plusieurs paramètres. L'énergie moyenne dans l'état défini par ψ supposée normée est donnée par l'expression :

$$(4) \quad E = \int \psi H \psi d\tau$$

L'énergie E est ainsi une fonction des paramètres qui caractérisent ψ , et ces paramètres doivent être ajustés de manière à satisfaire au minimum de E . On obtient ainsi une approximation dont la valeur dépend du choix plus ou moins heureux de la famille de fonctions ψ considérée. Dans le cas d'un ion monoatomique que nous allons traiter, ce choix peut être un peu orienté par quelques considérations de symétrie. L'ion demeure en effet inchangé lors de toute symétrie par rapport à son centre (inversion) et il en résulte que les fonctions ψ_0 se classent nécessairement en l'une ou l'autre des deux catégories, paires (g) ou impaires (u), suivant leur comportement lors de l'inversion.

Ceci posé, le calcul des perturbations conduit d'une manière classique montre, la quantité :

$$\bar{X} = \int X \bar{\psi}_0 \psi_0 d\tau$$

étant nulle pour la raison de symétrie précédente, que le développement de l'énergie E en fonction du champ f ne comporte pas de terme du premier ordre et s'écrit en conséquence :

$$(5) \quad E = E_0 - \frac{1}{2} \alpha f^2 + \dots$$

ce qui permet de calculer la polarisabilité à partir de la connaissance de l'énergie.

Ces mêmes considérations montrent encore que la fonction ϕ introduite dans (3) doit posséder un caractère d'inversion défini (g ou u), opposé à celui de ψ_0 .

Les calculs que nous allons entreprendre ici correspondent à un choix particulier de la fonction ϕ que nous prendrons du type :

$$(6) \quad \phi = P(x_1, x_2, \dots, x_v) \psi_0$$

où P représente un polynôme par rapport aux coordonnées x_r des v électrons. L'intérêt d'un tel choix apparaît ⁽¹⁾ lorsque l'on procède au calcul de l'énergie E par (4), et on peut remarquer que ce calcul s'effectue alors rigoureusement, sans avoir à expliciter l'hamiltonien H . La méthode permet ainsi de tenir compte implicitement des interactions électroniques dans la fonction d'onde perturbée avec la

même approximation où l'on en tient compte dans la fonction d'onde de départ, par un choix judicieux de coefficients d'écran.

La condition de symétrie de la fonction ϕ exige bien entendu que le polynôme P comprenne exclusivement des monômes de degré impair, et nous nous limiterons, par la suite, à la considération d'un tel cas.

L'étude qui suit porte sur trois types de fonctions, soit respectivement :

$$\begin{aligned}
 (I) \quad \psi &= \left\{ A_0 + A_1 \sum_i x_i + A_2 \left(\sum_i x_i \right)^3 + \dots + A_r \left(\sum_i x_i \right)^{2r-1} \right\} \psi_0 \\
 (7) \quad (II) \quad \psi &= \left\{ A_0 + A_1 \sum_i x_i + A_2 \sum_i x_i^3 + A_3 \sum_{i \neq j} x_i^2 x_j + A_4 \sum_{i \neq j \neq k} x_i x_j x_k \right\} \psi_0 \\
 (III) \quad \psi &= \left\{ A_0 + A_1 \sum_i x_i + A_2 \sum_i x_i^3 + \dots + A_r \sum_i x_i^{2r-1} \right\} \psi_0
 \end{aligned}$$

Le choix (I) correspond aux relations ⁽¹⁾. Il n'existe cependant aucune raison de faire jouer un rôle particulier à la somme des coordonnées électroniques, ce qui nous a conduit à chercher une forme plus générale du polynôme (6). La complication des calculs qui s'ensuit nous a contraint à nous limiter à un degré de ce polynôme égal à trois (fonction du type (II)) mais les résultats obtenus nous ont fait présumer que l'on obtiendrait un résultat plus satisfaisant en remplaçant le type (I) par (III) et c'est ainsi que la plupart des calculs ont été effectués. En outre, cette forme permet des calculs pratiquement plus simples que dans le cas de (I), et conduit à des niveaux d'énergie E plus profonds, ce qui est un indice d'une approximation meilleure. Nous allons donner quelques détails sur la marche générale des calculs en utilisant tout d'abord la forme (I).

FONCTIONS PERTURBÉES DU TYPE (I).

La fonction (7, I) doit être normée, ce qui introduit la relation suivante entre les coefficients :

$$(8) \quad \int \bar{\psi} \psi d\tau = A_0^2 + \sum_{i,j} A_i A_j \overline{x^{2(i+j-1)}} = 1$$

avec la notation : $\overline{X^n} = \int X^n \overline{\psi} \psi \, d\tau$. Cette intégrale est évidemment nulle par suite de la symétrie, pour toute valeur impaire de l'exposant. Explicitons l'expression (4) de l'énergie dans l'état ψ , compte-tenu de l'expression (2) de l'hamiltonien :

$$(9) \quad E = \int \overline{\psi} (H_0 - efX) \psi \, d\tau = \int \overline{\psi} H_0 \psi \, d\tau - ef \int X \overline{\psi} \psi \, d\tau$$

Nous rappelons en annexe le calcul du premier terme de cette somme dont nous indiquons le résultat dans le cas d'un ion à ν électrons, en posant pour abréger : $k = h^2/4\pi^2 m = a_0^2 e^2$, a_0 désignant le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène. Il vient ainsi :

$$(10) \quad \int \overline{\psi} H_0 \psi \, d\tau = E_0 + \frac{k\nu}{2} \sum_{i,j} (2i-1)(2j-1) A_i A_j \overline{X^{2(i+j-2)}}$$

Le calcul du second terme s'effectue immédiatement et l'on a :

$$(11) \quad - ef \int X \overline{\psi} \psi \, d\tau = - 2ef A_0 \sum_i A_i \overline{X^{2i}}$$

La condition du minimum de E , en tenant compte de la relation de normation (8) s'écrit immédiatement en introduisant un multiplicateur de LAGRANGE λ . Nous écrivons la première équation ($i = 0$), ainsi que l'équation générale, pour i quelconque supérieur ou égal à l'unité :

$$(12) \quad \begin{aligned} \lambda A_0 + ef \sum_j A_j \overline{X^{2j}} &= 0 \\ \lambda \sum_j A_j \overline{X^{2(i+j-1)}} - \frac{k\nu}{2} (2i-1) \sum_j \{ (2j-1) A_j \overline{X^{2(i+j-2)}} \} + ef A_0 \overline{X^{2i}} &= 0. \end{aligned}$$

La condition de compatibilité de ce système d'équations linéaires homogènes s'obtient comme d'habitude en écrivant que le déterminant des coefficients des inconnues A_i est nul, ce qui conduit à une équation en λ , dont la plus grande racine en valeur absolue fournit la variation d'énergie cherchée : $E - E_0$. Le calcul se simplifie si l'on tient compte du fait que la relation (5) permet de prévoir que λ est de la forme : $-\alpha f^2/2$, ce qui permet de diviser par f à la fois la première ligne et la première colonne du déterminant. Comme nous nous intéressons seulement à la limite de la polarisabilité α pour $f = 0$, nous pouvons alors faire cette simplification dans tous les autres éléments du déterminant, ce qui conduit, après quelques mises en facteur,

à la forme suivante :

$$(13) \quad \left| \begin{array}{cccccc} \frac{\alpha k v}{4e^2} & \overline{X^2} & \overline{X^4} & \overline{X^6} & \overline{X^8} & \dots \\ \overline{X^2} & 1 & 3\overline{X^2} & 5\overline{X^4} & 7\overline{X^6} & \dots \\ \overline{X^4} & 3\overline{X^2} & 3.3\overline{X^4} & 5.3\overline{X^6} & 7.3\overline{X^8} & \dots \\ \overline{X^6} & 5\overline{X^4} & 3.5\overline{X^6} & 5.5\overline{X^8} & 7.5\overline{X^{10}} & \dots \\ \overline{X^8} & 7\overline{X^6} & 3.7\overline{X^8} & 5.7\overline{X^{10}} & 7.7\overline{X^{12}} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \end{array} \right| = 0$$

En se limitant à : $r = 1$, on obtient la première approximation déjà connue
(3) :

$$(14) \quad \frac{\alpha k v}{4e^2} = (\overline{X^2})^2$$

L'approximation suivante ($r = 2$) fournit :

$$(15) \quad \frac{9\alpha k v}{4e^2} \{ \overline{X^4} - (\overline{X^2})^2 \} = \overline{X^4} \{ 3(\overline{X^2})^2 + \overline{X^4} \}$$

Il est difficile de se faire une idée de la convergence de ces approximations successives si l'on n'explicite pas les intégrales $\overline{X^{2r}}$ ce qui conduit à préciser les structures électroniques étudiées.

IONS AYANT LA STRUCTURE DE He :

Avec les notations usuelles, la fonction d'onde s'écrit, z désignant le numéro atomique apparent :

$$(16) \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2!}} R_{1s\alpha}(1) 1s\beta(2),$$

avec : $1s = C \exp(-\gamma_1 r)$ et $\gamma_1 = z/a_0$

Le calcul des intégrales s'effectue sans difficulté, et l'on obtient :

$$(17) \quad \overline{X^2} = 2/\gamma_1^2 ; \overline{X^4} = 15/\gamma_1^4 ; \overline{X^6} = 225/\gamma_1^6 ; \overline{X^8} = 6512,5/\gamma_1^8.$$

Ecrivons la suite des valeurs de la polarisabilité α correspondant aux approximations successives, en rappelant dans chacun des cas, la forme de la fonction perturbée :

$$(18) \quad \begin{aligned} \psi &= (A_0 + A_1 X) \psi_0 & \alpha_1 &= 8 a_0^3 / z^4 \\ \psi &= (A_0 + A_1 X + A_2 X^3) \psi_0 & \alpha_2 &= 8,1818 a_0^3 / z^4 \\ \psi &= (A_0 + A_1 X + A_2 X^3 + A_3 X^5) \psi_0 & \alpha_3 &= 8,1870 a_0^3 / z^4 \end{aligned}$$

La convergence apparaît comme très rapide et il ne semble pas y avoir d'intérêt à considérer d'autres termes dans le développement. Pour confronter ces résultats avec l'expérience, il faut se donner la valeur de z . Si l'on adopte la valeur : 1,70 proposée par SLATER pour He, on obtient : $\alpha_1 = 0,1419.10^{-24}$ cm³ ; $\alpha_2 = 0,1452.10^{-24}$ cm³ ; $\alpha_3 = 0,1455.10^{-24}$ cm³, alors que la valeur expérimentale est : $0,2036.10^{-24}$ cm³. Le calcul conduit donc bien à une énergie : $E = E_0 - \alpha f^2/2$, supérieure à la valeur exacte, ce qui est un résultat normal pour une méthode variationnelle, mais la convergence des approximations laissait espérer un meilleur accord. En conséquence, il se pourrait que cet écart ne soit pas entièrement imputable au choix de la fonction perturbée et qu'il reflète plutôt un aspect bien connu de l'approximation de SLATER ⁽²⁾, dans laquelle les coefficients d'écran sont déterminés par des conditions énergétiques qui font intervenir essentiellement le comportement de l'orbitale au voisinage du noyau. Au contraire, l'action d'un champ électrique est vraisemblablement prépondérante dans les parties les plus extérieures de l'orbitale (ce qui se manifeste par l'introduction des intégrales : $\overline{X^2}$, $\overline{X^4}$, ...), pour lesquelles l'effet écran dû aux électrons des couches plus profondes est plus important que dans la zone moyenne. C'est pourquoi nous nous proposons, dans les applications qui vont suivre, de choisir un nombre atomique apparent qui permette de retrouver exactement la valeur expérimentale de la polarisabilité au moyen des relations (18). C'est ainsi qu'en partant de α_3 , on obtient : $z(\text{He}) = 1,5624$. Les ions Li^+ et Be^{2+} ayant la structure électronique de He, il semble légitime de leur attribuer les numéros atomiques déduits de $z(\text{He})$ en tenant compte de la variation de la charge nucléaire et on obtient ainsi : $z(\text{Li}^+) = 2,5624$ et $z(\text{Be}^{2+}) = 3,5624$. L'utilisation de la

relation (18) permet alors le calcul de la polarisabilité de ces deux ions et on obtient en définitive : $\alpha(\text{Li}^+) = 0,0281 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$; $\alpha(\text{Be}^{2+}) = 0,0075 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, les trois premières approximations étant : (unité : 10^{-24} cm^3) :

$$(19) \quad \begin{array}{lll} \text{pour Li}^+ & : & 0,02789, \quad 0,028136, \quad 0,028143 \\ \text{pour Be}^{2+} & : & 0,007436, \quad 0,007531, \quad 0,007533 \end{array}$$

IONS AYANT LA STRUCTURE DE Ne.

Il s'agit maintenant d'un problème à dix électrons répartis en deux couches K et L. L'adaptation de la méthode précédente à ce cas semblerait devoir s'effectuer naturellement en partant de la fonction d'onde antisymétrisée à dix électrons et il est hors de doute qu'un tel procédé serait tout indiqué dans le cas d'une fonction construite à partir d'orbitales self-consistantes qui tiennent compte des interactions électroniques d'une manière satisfaisante. On peut se demander par contre s'il en est bien ainsi dans le cas actuel où l'on part des orbitales de SLATER. On sait en effet que ces orbitales ne tiennent compte des interactions électroniques qu'en moyenne, par l'introduction de coefficients d'écran choisis en ayant en vue un modèle électrostatique de cette interaction. Ceci apparaît principalement dans l'interaction entre deux électrons appartenant à des couches différentes et se traduit par exemple par l'effet d'écran d'un électron K relativement à un électron L, sans que la réciproque soit vraie. Une telle conception correspond évidemment au fait qu'une distribution électrique de symétrie sphérique n'exerce de champ qu'en un point extérieur, mais si ce modèle est conservé lors de l'application d'un champ électrique imposé, on peut dire également que l'effet de ce champ sur la couche L tend à compenser exactement ce champ à l'intérieur comme dans la représentation classique du phénomène d'influence électrostatique. On serait fondé, dans ces conditions, à ne pas tenir compte de la contribution de la couche K à la polarisation électrique et à considérer qu'il s'agit seulement d'un problème à huit électrons.

z désignant le numéro atomique apparent, la fonction d'onde de la couche L saturée s'écrit :

$$(20) \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} A 2s\alpha(1)2s\beta(2)2p_x\alpha(3)2p_x\beta(4)2p_y\alpha(5)2p_y\beta(6)2p_z\alpha(7)2p_z\beta(8)$$

$$\text{avec } 2s = C_s \exp(-\gamma_2 r) \quad 2p_x = C_p x \exp(-\gamma_2 r) \quad 2p_y = C_p y \exp(-\gamma_2 r) \quad 2p_z = C_p z \exp(-\gamma_2 r)$$

$$\text{et } \gamma_2 = z/2a_0$$

La suite des valeurs de la polarisabilité correspondant aux approximations successives est limitée à 2 termes :

$$(21) \quad \begin{aligned} \psi &= (A_0 + A_1 X) \psi_0 & \alpha_1 &= \frac{9800}{9} a_0^3 / z^4 \\ \psi &= (A_0 + A_1 X + A_2 X^3) \psi_0 & \alpha_2 &= \frac{9842,93}{9} a_0^3 / z^4 \end{aligned}$$

La rapidité de la convergence nous porte toujours à croire que la fonction d'onde de l'état perturbé est bonne, mais ici encore la valeur de z proposée par SLATER est peu acceptable.

Dans le cas du Néon on obtient alors pour $z=5,85$ les valeurs suivantes :
 $\alpha_1 = 0,1378 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_2 = 0,1384 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ alors que la valeur expérimentale est $0,3926 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Nous procédons donc encore comme dans le cas des ions ayant la structure de He pour ajuster la valeur de z sur la polarisabilité expérimentale du Néon. On obtient :
 $z = 4,55$ au lieu de $5,85$.

Les ions O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} ayant la structure électronique du Néon, nous leur attribuerons les numéros atomiques déduits de z (Ne) en tenant compte de la variation de charge nucléaire d'où $z(O^{2-})=2,55$; $z(F^-)=3,55$; $z(Na^+)=5,55$; $z(Mg^{2+})=6,55$. Les relations (21) donnent alors les valeurs suivantes pour les polarisabilités :
 (unité : 10^{-24} cm^3) :

$$(22) \quad \begin{aligned} \alpha_1(O^{2-}) &= 4,1313 & \alpha_1(F^-) &= 1,0754 \\ \alpha_2(O^{2-}) &= 4,1494 & \alpha_2(F^-) &= 1,0801 \\ \alpha_1(Na^+) &= 0,17636 & \alpha_1(Mg^{2+}) &= 0,0904 \\ \alpha_2(Na^+) &= 0,17713 & \alpha_2(Mg^{2+}) &= 0,0908 \end{aligned}$$

Nous avons également essayé d'améliorer les résultats en modifiant un peu la fonction d'onde $2s$ de SLATER et en la rendant orthogonale à $1s$, ce qui amène à remplacer la fonction d'onde $2s$ par :

$$(23) \quad 2s' = (1-S^2)^{-1/2}(2s-S1s) \quad \text{avec} \quad S = \int 1s2s d\tau$$

Les calculs sont déjà un peu plus longs et nous ne donnons que le résultat numérique. Dans le cas du Néon, on trouve ainsi $\alpha_1 = 0,1400.10^{-24}$ cm³ en prenant $z=9,7$ dans la fonction $1s$ et $z_L=5,85$ dans les fonctions $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Nous constatons ainsi que nous avons amélioré le résultat obtenu avec la fonction du type (I) en tenant compte de la fonction $1s$ dans la fonction régissant l'électron $2s$, sans considérer les 10 électrons du Néon, mais seulement un ion à 8 électrons. Pour $z_K=9,7$ et $z_L=5,50$, on trouve $\alpha_1=0,4081.10^{-24}$ cm³, ce qui montre que les résultats précédents obtenus à partir de $2s$ ne sont que très faiblement modifiés.

Nous avons également fait les calculs de la polarisabilité du Néon en considérant l'ion à 10 électrons et nous indiquons ici les résultats obtenus avec la fonction $\psi=(A_0 + A_1X)\psi_0$:

$$(24) \quad \begin{array}{lll} \text{pour } z_K=9,7 & z_L=5,85 & \alpha_1(\text{Ne})= 0,1142.10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \text{pour } z_K=9,56 & z_L=4,5 & \alpha_1(\text{Ne})=0,321.10^{-24} \text{ cm}^3 \end{array}$$

$0,11.10^{-24}$ est bien plus mauvais que le résultat $0,1378.10^{-24}$ cm³ obtenu en ne considérant que les 8 électrons de la couche L ; cependant, on constate que la convergence est moins rapide que dans le cas des 8 électrons, de sorte qu'on peut espérer s'approcher de la polarisabilité limite obtenue en ne considérant que 8 électrons. La complexité des calculs est cependant bien plus grande et il est préférable de ne considérer que l'ion à 8 électrons.

FONCTIONS PERTURBEES DU TYPE (II).

Les calculs relatifs à la fonction d'onde du type (7, II) se conduisent comme ceux étudiés au paragraphe précédent, mais ils sont assez pénibles et nous nous bornons à en donner seulement le résultat sous forme d'un déterminant analogue au déterminant (13), mais qui n'a que 5 lignes et 5 colonnes.

Nous l'écrivons sous la forme :

$$(25) \quad |a_{ij}| = 0$$

les valeurs à donner à a_{ij} étant les suivantes :

$$a_{11} = -\frac{\alpha}{4} a_0 \quad a_{22} = -v \quad a_{33} = -9 \sum_{i=1}^v \overline{x_i^4}$$

$$a_{44} = -(v-1) \sum_{i=1}^v \overline{x_i^4} - (v+2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2} - 4 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} - 8 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{55} = -(v-4) \cdot 9 \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l} - 36(v-3) \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k} - 18(v-2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j} + \sum_{i=1}^v \overline{x_i^2}$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} + \sum_{i=1}^v \overline{x_i^4}$$

$$a_{14} = a_{41} = \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{15} = a_{51} = \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l} + 3 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{23} = a_{32} = -3 \sum_{i=1}^v \overline{x_i^2}$$

$$a_{24} = a_{42} = -(v-1) \sum_{i=1}^v \overline{x_i^2} - 2 \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j}$$

$$a_{25} = a_{52} = -3(v-2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j}$$

$$a_{34} = a_{43} = -2 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} - 3 \sum_{i \neq j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{35} = a_{53} = -9 \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{45} = a_{54} = -6 \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \overline{x_i x_j x_k x_l} - 6(v-2) \sum_{i \neq j} \overline{x_i^3 x_j} - 3(v-1) \sum_{i \neq j \neq k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

Nous n'examinons pas ici les ions de structure électronique identique à celle de l'hélium, étant donné que les 3 méthodes donnent des résultats identiques du fait que le nombre des électrons est limité à deux.

IONS AYANT LA STRUCTURE DU NEON.

Ici encore nous ne considérons que les électrons de la couche L et nous choisissons la fonction d'onde donnée par les relations (20). La suite des valeurs de la polarisabilité correspondant aux approximations successives est donnée ci-contre :

$$\text{pour} \quad \psi = (A_0 + A_1 \sum x_1) \psi_0 \quad \alpha_1 = \frac{9800}{9} a_0^3 / z^4$$

$$\begin{aligned}
(26) \quad \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3) \psi_0 \quad \alpha_2 = \frac{10225,22}{9} a_0^3/z^4 \\
\psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum_{i \neq j} x_i^2 x_j) \psi_0 \quad \alpha_3 = \frac{10225,57}{9} a_0^3/z^4 \\
\psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A'_3 \sum_{i \neq j \neq k} x_i x_j x_k) \psi_0 \quad \alpha_3 = \frac{10232,70}{9} a_0^3/z^4
\end{aligned}$$

A nouveau la convergence est très rapide, mais un peu moins rapide que dans le cas des fonctions du type (I). Il suffit de se reporter aux relations (21).

Nous sommes ici amenés à considérer aussi les fonctions du type (III), par exemple

$$\psi = \psi_0 (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum x_i^5)$$

qui est le prolongement des fonctions étudiées ici.

FONCTIONS PERTURBÉES DU TYPE (III).

En normant la fonction d'onde, on obtient la relation suivante entre les coefficients :

$$(27) \quad \int \bar{\psi} \psi d\tau = A_0^2 + \sum_{n,p=1}^{\infty} A_n A_p \sum_{r,s=1}^v \overline{x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} = 1$$

avec la notation $\overline{x^k} = \int x^k \bar{\psi} \psi d\tau$, cette intégrale étant nulle pour toute valeur impaire de l'exposant étant donné les raisons de symétrie déjà indiquées.

Les formules suivantes, démontrées en annexe II permettent de calculer immédiatement l'énergie :

$$(28) \quad \int x_r^n x_s^p \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x_s} d\tau = \frac{p}{2} \int x_r^n x_s^{p-1} \bar{\psi} \psi d\tau = -\frac{p}{2} \overline{x_r^n x_s^{p-1}}$$

$$\text{et } H_0 \sum_{i=1}^v x_i^n = \sum_{i=1}^v x_i^n H_0 - k \left\{ n \sum_{i=1}^v x_i^{n-1} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{n(n-1)}{2} \sum_{i=1}^v x_i^{n-2} \right\} \quad (29)$$

avec $k = a_0 e^2$, a_0 désignant le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène.

Finalement :

$$\begin{aligned}
(30) \quad E &= E_0 - ef \left\{ 2A_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sum_{s,r=1}^v \overline{x_s^{2n-1} x_r^{2n-1}} + \sum_{n,p=1}^{\infty} A_n A_p \sum_{r,s=1}^v \overline{x_i x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} \right\} \\
&+ k/2 \sum_{n,p=1}^{\infty} A_n A_p (2n-1)(2p-1) \sum_{r=1}^v \overline{x_r^{2(n+p-2)}}
\end{aligned}$$

Nous introduisons un multiplicateur de LAGRANGE λ pour écrire la condition du minimum de E , en tenant compte de la condition de normation (27). Nous écrivons la première et la $p^{\text{ième}}$ équation.

$$(31) \quad \lambda A_0 + e f \sum_{i,r=1}^{\infty} A_n \overline{x_i x_r^{2n-1}} = 0$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \sum_{r,s=1}^{\infty} \overline{x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} - \frac{k}{2} (2p-1) \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) A_n \sum_{r=1}^{\infty} \overline{x_r^{(n+p-2)}}$$

$$+ e f \{ A_0 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^{2n-1}} + \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^{2n-1} x_s^{2p-1}} \} = 0$$

La condition de compatibilité de ce système linéaire homogène s'obtient en écrivant que le déterminant des coefficients des inconnues A_n est nul, ce qui conduit à une équation en λ dont la plus grande racine en valeur absolue fournit la variation d'énergie $E-E_0$ qui nécessairement est de la forme $-\frac{\alpha f^2}{2}$. On peut donc diviser le déterminant par f^2 et faire ensuite $f = 0$ car seule la limite de la polarisabilité nous intéresse. On obtient ainsi le déterminant (32) analogue à (13) :

$$(32) \quad \begin{vmatrix} -\frac{\alpha a_0}{4} & \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r} & \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^3} & \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^5} & \dots \\ \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r} & -v & -3 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^2} & -5 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^4} & \dots \\ \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^3} & -3 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^2} & -9 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^4} & -15 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^6} & \dots \\ \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_i x_r^5} & -5 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^4} & -15 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^6} & -25 \sum_{i,r=1}^{\infty} \overline{x_r^8} & \dots \end{vmatrix} = 0$$

Nous nous restreignons pour l'instant aux 8 électrons de la couche L et en se limitant à $r=1$ dans (7 III), on retrouve toujours l'approximation connue ⁽³⁾. Pour se faire une idée de la convergence des approximations successives, nous précisons les structures électroniques.

$$(33) \quad \psi = (A_0 + A_1 \sum x_r) \psi_0 \quad \alpha_1 = 8a_0^3/z^4$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3) \psi_0 \quad \alpha_2 = 8,5714a_0^3/z^4$$

$$\psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3 + A_3 \sum x_r^5) \psi_0 \quad \alpha_3 = 8,6157a_0^3/z^4$$

IONS AYANT LA STRUCTURE DE He :

Avec les notations (16) nous obtenons facilement la suite des valeurs de la polarisabilité α correspondant aux approximations successives (33). Nous rappelons dans chacun des cas la forme de la fonction perturbée.

La convergence est encore très rapide et la comparaison de ces résultats avec les formules (18) montre que les 2^e et 3^e approximations sont un peu plus fortes que dans les formules (18) ainsi que dans les formules (26).

Si l'on adopte pour l'hélium une valeur de $z=1,70$ proposée par SLATER, on obtient $\alpha_1 = 0,1419.10^{-24}$ cm³, $\alpha_2 = 0,1521.10^{-24}$ cm³ et $\alpha_3 = 0,1529.10^{-24}$ cm³ et il est encore nécessaire d'adapter la valeur de z à la valeur expérimentale de la polarisabilité de l'hélium.

Les trois premières approximations donnent alors :

$$\begin{array}{lll} \text{pour } \alpha(\text{Li}^+) : & 0,02789 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ & 0,02865 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ & 0,02871 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ (34) & & \\ \text{pour } \alpha(\text{Be}^{2+}) : & 0,007436 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ & 0,007730 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ & 0,007752 & 10^{-24} \text{ cm}^3 \end{array}$$

IONS AYANT LA STRUCTURE DU NEON.

Les trois premières approximations obtenues toujours de la même façon en ne considérant que les 8 électrons de la couche L et avec les notations (20) :

$$\begin{array}{ll} \psi = (A_0 + A_1 \sum x_r) \psi_0 & \alpha_1 = \frac{9800}{9} a_0^3 / z^4 \\ (35) \quad \psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3) \psi_0 & \alpha_2 = \frac{10225,22}{9} a_0^3 / z^4 \\ \psi = (A_0 + A_1 \sum x_r + A_2 \sum x_r^3 + A_3 \sum x_r^5) \psi_0 & \alpha_3 = \frac{10236,19}{9} a_0^3 / z^4 \end{array}$$

Dans le cas du néon on obtient avec la valeur de $z=5,85$ proposée par SLATER (2) les polarisabilités suivantes :

$$(36) \quad \alpha_1 = 0,1378.10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \alpha_2 = 0,1438.10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \alpha_3 = 0,1439.10^{-24} \text{ cm}^3$$

La nécessité d'adapter la valeur de z se voit immédiatement car nous rappelons que la valeur expérimentale est $0,3926.10^{-24}$ cm³. Il faudrait prendre $z = 4,55$ pour obtenir la valeur expérimentale du néon. Nous prendrons donc :

$$(37) \quad z(\text{Mg}^{2+}) = 6,55 ; z(\text{Na}^+) = 5,55 ; z(\text{F}^-) = 3,55 ; z(\text{O}^{2-}) = 2,55.$$

de sorte que nous obtenons les trois premières approximations suivantes :

pour	α_1	α_2	α_3
(38) Mg^{2+}	$0,09040.10^{-24}$ cm ³	$0,09148.10^{-24}$ cm ³	$0,09158.10^{-24}$ cm ³
Na^+	$0,1763.10^{-24}$ cm ³	$0,1775.10^{-24}$ cm ³	$0,1777.10^{-24}$ cm ³
F^-	$1,0754.10^{-24}$ cm ³	$1,0602.10^{-24}$ cm ³	$1,0613.10^{-24}$ cm ³
O^{2-}	$4,1313.10^{-24}$ cm ³	$3,9823.10^{-24}$ cm ³	$3,9865.10^{-24}$ cm ³

Nous avons également examiné les différentes approximations de la polarisabilité du néon en considérant l'atome à 10 électrons et en conservant la valeur de z donnée par SLATER (2).

On a avantage à orthonormer la base constituée par les fonctions d'onde de chaque électron. La façon dont on procède pour ce faire ne modifie rigoureusement pas le résultat. On prendra donc :

$$(39)$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \mathcal{A} 1s'_\alpha(1) 1s'_\beta(2) 2s_\alpha(3) 2s_\beta(4) 2p_{x\alpha}(5) 2p_{x\beta}(6) 2p_{y\alpha}(7) 2p_{y\beta}(8) 2p_{z\alpha}(9) 2p_{z\beta}(10)$$

$$\text{avec} \quad 1s' = (1-S^2)^{-1/2} (1s - S2s) \quad \text{et} \quad S = \int 1s 2s d\tau$$

On obtient alors, en rappelant la fonction d'onde utilisée :

$$(40)$$

$$\begin{aligned} \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i) \psi_0 & \alpha_1 &= 0,1142.10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3) \psi_0 & \alpha_2 &= 0,1268.10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum x_i^5) \psi_0 & \alpha_3 &= 0,1280.10^{-24} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Nous constatons ainsi que α_1 est sensiblement plus faible que dans le cas de la couche L envisagée seule ; mais α_3 se rapproche déjà de la première approximation obtenue avec la couche L seule :

$$\alpha_1 = 0,1378 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Nous abandonnons cependant cette méthode à cause de la complexité des calculs vu le nombre important de paramètres à envisager pour obtenir les résultats de la méthode à 8 électrons.

Il est encore possible de procéder d'une façon un peu différente en considérant toujours l'ensemble des 10 électrons, mais en traitant d'une façon différente les électrons de chaque couche.

Nous avons vu que les deux électrons de la couche 1s contribuaient à la polarisabilité pour les valeurs :

$$(41) \quad \alpha_{1k} = 8a_0^3/z_{1k}^4 \quad \alpha_{3k} = 8,5714a_0^3/z_{3k}^4 \quad \alpha_{5k} = 8,6157a_0^3/z_{5k}^4$$

Or, pour obtenir la valeur expérimentale de la polarisabilité de l'hélium on a été obligé de modifier un peu les valeurs de z_k données par SLATER ⁽²⁾. Nous prendrons donc les valeurs de z_k corrigées pour calculer les polarisabilités. Elles sont données par le tableau 43 a.

Or la valeur expérimentale du néon est donnée par $\alpha = 0,3926 \cdot 10^{-24}$ cm³. En lui retranchant la valeur α_k on obtient ce que devraient donner les 8 électrons restants.

$$\text{Or} \quad \alpha_{1L} = \frac{9800}{9} a_0^3/z_{1L}^4 \quad \alpha_{3L} = \frac{10225,22}{9} a_0^3/z_{3L}^4 \quad \alpha_{5L} = \frac{10236,19}{9} a_0^3/z_{5L}^4$$

On peut ainsi corriger les valeurs de z_{1L} , z_{3L} et z_{5L} pour obtenir la valeur expérimentale du néon après avoir retranché α_k .

$$\text{d'où (42)} \quad z_{1L} = 4,5031 \quad z_{3L} = 4,5512 \quad z_{5L} = 4,55243 \text{ pour le néon.}$$

On en déduit les valeurs des polarisabilités α_L , les 8 électrons de la couche L étant supposés exister seuls ; les valeurs sont données par le tableau 43 b. La somme $\alpha = \alpha_k + \alpha_L$ donne la valeur définitive de la polarisabilité, d'où le tableau 43c.

Couche K saturée à 2 électrons.
Couche L saturée à 8 électrons.

	O ⁺⁺		F ⁻		Ne		Na ⁺		Mg ⁺⁺	
	Z _K	$\alpha_K 10^{24} \text{ cm}^3$	Z _K	α_K	Z _K	α_K	Z _K	α_K	Z _K	α_K
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r\} \psi_O$	7,5534	0,00036	8,5534	0,00022	9,5534	0,00014	10,5534	0,000096	11,5534	0,000067
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3\} \psi_O$	7,58	0,00038	8,58	0,00023	9,58	0,00015	10,58	0,000101	11,58	0,000070
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3 + A_3 \Sigma x_r^5\} \psi_O$	7,5825	0,00039	8,5825	0,00023	9,5825	0,00015	10,5825	0,000102	11,5825	0,000071
	Z _L	α_L	Z _L	α_L	Z _L	α_L	Z _L	α_L	Z _L	α_L
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r\} \psi_O$	2,5031	4,11083	3,5031	1,07160	4,5031	0,39246	5,5031	0,17596	6,5031	0,09023
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3\} \psi_O$	2,5512	3,97476	3,5512	1,05874	4,5512	0,39245	5,5512	0,17731	6,5512	0,0911
$\psi = \{A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3 + A_3 \Sigma x_r^5\} \psi_O$	2,55243	3,97136	3,55243	1,05841	4,55243	0,39245	5,55243	0,17735	6,55243	0,90144
	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$	$\alpha_K + \alpha_L$
$\psi = (A_O + A_1 \Sigma x_r) \psi_O$	4,11120.10 ⁻²⁴ cm ³	1,07182.10 ⁻²⁴ cm ³	1,07182.10 ⁻²⁴ cm ³	0,3926.10 ⁻²⁴ cm ³	0,3926.10 ⁻²⁴ cm ³	0,17606.10 ⁻²⁴ cm ³	0,09030.10 ⁻²⁴ cm ³			
$\psi = (A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3) \psi_O$	3,97515.10 ⁻²⁴ cm ³	1,05897.10 ⁻²⁴ cm ³	1,05897.10 ⁻²⁴ cm ³	0,3926.10 ⁻²⁴ cm ³	0,17741.10 ⁻²⁴ cm ³	0,09148.10 ⁻²⁴ cm ³				
$\psi = (A_O + A_1 \Sigma x_r + A_2 \Sigma x_r^3 + A_3 \Sigma x_r^5) \psi_O$	3,97175.10 ⁻²⁴ cm ³	1,05864.10 ⁻²⁴ cm ³	1,05864.10 ⁻²⁴ cm ³	0,3926.10 ⁻²⁴ cm ³	0,17745.10 ⁻²⁴ cm ³	0,09151.10 ⁻²⁴ cm ³				

La fonction d'onde de la couche M saturée s'écrit avec les notations habituelles :

$$(44) \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} A 3s\alpha(1)3s\beta(2)3p_x\alpha(3)3p_x\beta(4)3p_y\alpha(5)3p_y\beta(6)3p_z\alpha(7)3p_z\beta(8)$$

avec

$$3s = C_s r^2 \exp(-\gamma_3 r) \quad \text{et} \quad 3 = \frac{z}{3a_0} \quad 3p_x = C_p r x \exp(-\gamma_3 r) \quad 3p_y = C_p r y \exp(-\gamma_3 r) \quad 3p_z = C_p r z \exp(-\gamma_3 r)$$

Les trois premières approximations s'écrivent alors en rappelant dans chaque cas la forme de la fonction perturbée :

$$(45) \quad \begin{aligned} \psi &= (A_0 + A_1 \sum_1^8 x/r) \psi_0 & \alpha_1 &= \frac{17860,5 a_0^3}{z^4} \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum_1^8 x/r + A_2 \sum_1^8 x^3/r^3) \psi_0 & \alpha_2 &= \frac{17983,74 a_0^3}{z^4} \\ \psi &= (A_0 + A_1 \sum_1^8 x/r + A_2 \sum_1^8 x^3/r^3 + A_3 \sum_1^8 x^5/r^5) \psi_0 & \alpha_3 &= \frac{17987,53 a_0^3}{z^4} \end{aligned}$$

Lorsque l'on adopte la valeur $z=6,75$ proposée par SLATER ⁽²⁾ pour l'argon, on obtient :

$$(46) \quad \alpha_1 = 1,2751 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \alpha_2 = 1,2842 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \alpha_3 = 1,2842 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

alors que la valeur expérimentale est $1,6264 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Pour obtenir cette valeur on prendra $z(A)=6,36$ et les nouvelles valeurs des z des ions ayant même structure que l'argon s'en déduisent :

$$(47) \quad z(\text{Ca}^{2+})=8,36 \quad z(\text{K}^+)=7,36 \quad z(\text{Cl}^-)=5,36 \quad z(\text{S}^{2-})=4,36$$

Les résultats des trois premières approximations sont résumés dans le tableau 48.

(48)	$\alpha(\text{Ca}^{++}) \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$	$\alpha(\text{K}^+) 10^{24} \text{ cm}^3$	$\alpha(\text{Cl}^-) 10^{24} \text{ cm}^3$	$\alpha(\text{S}^{2-}) 10^{24} \text{ cm}^3$
	—	—	—	—
	0,5441	0,9062	3,2272	7,3819
	0,544997	0,90706	3,2230	7,3586
	0,5450	0,90709	3,2229	7,3579

Examinons maintenant les deux premières approximations de l'argon en complétant les 8 électrons de la couche M par 8 électrons de la couche L. Pour faciliter les calculs, nous avons orthonormé le système des fonctions de base de chaque électron des couches L et M, par exemple :

$$\begin{aligned}
 (49) \quad 3s' &= (1-S^2)^{-1/2}(3s-S2s) & S &= \int 2s3sd\tau \\
 3p'_x &= (1-X^2)^{-1/2}(3p_x-X2p_x) & X &= \int 2p_x3p_xd\tau \\
 3p'_y &= (1-Y^2)^{-1/2}(3p_y-Y2p_y) & Y &= \int 2p_y3p_yd\tau \\
 3p'_z &= (1-Y^2)^{-1/2}(3p_z-Y2p_z)
 \end{aligned}$$

Les notations sont celles de (20) et de (44).

En prenant les valeurs de z proposées par SLATER ⁽²⁾ pour l'argon, les deux premières approximations de la polarisabilité s'écrivent, en rappelant la fonction perturbée utilisée :

$$\begin{aligned}
 (50) \quad \psi &= (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_r) \psi_0 & \alpha_1 &= 0,7507 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\
 \psi &= (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_r + A_2 \sum_1^{16} x_r^3) \psi_0 & \alpha_2 &= 0,8992 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Comme dans le cas du néon à 10 électrons (40), les premières approximations sont plus faibles que la première approximation avec seulement 8 électrons de la couche M (46).

On peut cependant remarquer que les premières approximations sont plus espacées dans le cas des 16 électrons :

$$\alpha_2 - \alpha_1 = (0,8992 - 0,7507)10^{-24} = 0,1485 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

alors que dans le cas des 8 électrons :

$$\alpha_2 - \alpha_1 = (1,2839 - 1,2751)10^{-24} = 0,0088 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

cette différence est considérablement plus faible.

Nous préférons cependant la méthode où l'on ne considère que les 8 électrons de la couche extérieure pour la commodité des calculs car un nombre de para-

mètres plus faible nous donne un résultat meilleur d'autant plus que l'action d'un champ électrique est prépondérante dans les parties les plus extérieures de l'orbitale.

CONCLUSION.

Pour examiner la valeur de la méthode, nous n'avons pas d'autre recours que d'en comparer les résultats à ceux de l'expérience et à ceux obtenus par d'autres auteurs. Les valeurs expérimentales sont obtenues à partir de la réfractivité molaire, à partir de mesures d'indice de réfraction, à partir de données spectroscopiques : (5, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 27, 28). Les calculs théoriques ont été effectués par une méthode variationnelle utilisant des fonctions d'ondes très diverses pour représenter l'état fondamental de l'ion non perturbé, ou par des méthodes directes (6, 7, 8, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 26). E.G. WIKNER et T.P. DAS (6) critiquent certaines de ces méthodes. Il faut cependant noter que les calculs sont la plupart du temps plus compliqués que les nôtres car nous partons des fonctions simples que SLATER (2) a indiquées pour représenter l'état fondamental des ions et ceci surtout dans le cas des fonctions du type (7 III) qui fournissent de bons résultats. De plus, le calcul s'effectue rigoureusement sans faire d'approximation et sans avoir à expliciter l'hamiltonien.

Un désavantage de notre méthode est le choix du coefficient d'écran qui ne peut être celui indiqué par SLATER et que nous sommes obligés d'adapter en tenant compte de la valeur expérimentale de la polarisabilité du gaz rare correspondant à la couche saturée. C'est la polarisabilité du gaz rare qui est en effet la mieux connue expérimentalement, étant donné que l'atome libre existe réellement alors que l'ion libre est difficile à isoler. Du reste, nos résultats sont tout-à-fait comparables à ceux déjà obtenus et que le tableau (52) résume.

Nous avons aussi comparé nos nouveaux coefficients d'écran à ceux déjà donnés par ZENER (30) et SLATER (2) et ceux donnés par MOELWYN-HUGHES (4), ils sont rassemblés dans le tableau (51) :

TABLEAU 51.
Coefficients d'écran.

	He	Ne	A
SLATER (2).....	1,70	5,85	6,75
ZENER (30).....	1,6875	5,76	
Adapté à α du gaz rare.....	1,5624	4,55	6,36
MOELWYN-HUGHES (4).....	1,595	4,774	5,795

COMPARAISON DES VALEURS DE LA POLARISABILITE ELECTRONIQUE

	He	Li ⁺	Be ⁺⁺	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	S ²⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺
MOELWYN-HUGHES (4).....	0,20364					0,39256					1,6264		
FAJANS et JOOS (10)(16).....	0,196	0,08	0,04	2,75	0,98	0,392	0,196	0,12	8,6	3,53		0,88	0,51
BORN et HEISENBERG (11)(16).....	0,202	0,075			0,99	0,392	0,21	0,12		3,05		0,87	
PAULING (9)(16).....	0,201	0,029	0,008	3,88	1,04	0,390	0,179	0,094	10,2	3,66		0,83	0,47
TESSMAN (12)(16).....		0,03		0,5-3,2	0,64		0,41		4,8-5,9	2,96		1,33	1,1
MAYER-MAYER (15).....		0,0235	0,0059				0,138	0,10				0,80	0,54
STERNHEIMER (7).....	0,236	0,0316	0,0083		3,20		0,145			5,65		1,26	0,73
STERNHEIMER (8).....	0,224	0,0307	0,00825										
DALGARNO (17).....	0,243	0,0282	0,0072										
WIKNER et DAS (6).....	0,184 0,218 0,218	0,0262 0,0305 0,0305	0,00707 0,00812 0,00813			0,348 0,517	0,183 0,134		16,2 6,0	1,49 4,09			
BUCKINGHAM (14).....						0,1378 0,1438 0,1439				1,2751 1,2839 1,2842			
eq (7 III) avec z de SLATER (2).	0,1419 0,1521 0,1529												
eq (7 III) après adaptation de la valeur z.		0,02789 0,02865 0,02871	0,007436 0,007730 0,007752	4,1313 3,9823 3,9865	1,0754 1,0602 1,0613		0,1763 0,1775 0,1777	0,09040 0,09148 0,09158	7,3819 7,3586 7,3579	3,2272 3,2231 2,2229		0,9062 0,9070 0,9071	0,5441 0,5450 0,54502

Il resterait à examiner comment la méthode pourrait être améliorée en choisissant plus exactement les fonctions d'onde représentant l'état fondamental, mais la simplicité des calculs en souffrirait. On peut obtenir rapidement par cette méthode les valeurs des polarisabilités électroniques d'ions plus compliqués, car seule la couche d'électrons périphériques est prise en considération. La méthode peut aussi être adaptée au calcul des susceptibilités diamagnétiques et des polarisabilités quadrupolaires. On peut aussi penser à calculer les polarisabilités électroniques de molécules, la méthode ayant déjà été éprouvée dans certains cas particuliers par J. BARRIOL et J. REGNIER (22, 29).

La même méthode peut encore se transformer au cas où l'ion n'est plus libre mais inséré dans un réseau cristallin et les calculs correspondants font l'objet de la troisième partie.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA DEFORMATION DES IONS ET DES ATOMES.

CHAPITRE PREMIER

L'ATOME D'HYDROGENE

Préliminaires : Il est certain que la déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un ion, lorsqu'il est inséré dans un édifice cristallin, modifie également l'interaction des électrons entre eux. Une conséquence immédiate est le fait que l'écran électrostatique moyen en est affecté. Cette complication a été écartée momentanément en étudiant la déformation de l'atome d'Hydrogène, premier test de la méthode ayant pour objectif l'ordre de grandeur des valeurs attribuées aux paramètres.

I - BASES DE LA METHODE.

A - L'état normal.

Avec les notations de la première partie, la résolution de l'équation des ondes :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

donnant :

$$E_0 = \int \psi_0 H_0 \psi_0 d\tau$$

permet de décrire l'atome d'Hydrogène dans son état normal.

ψ_0 est la fonction d'onde normée $1s = C_0 \exp(-\frac{r}{a_0})$

E_0 est l'énergie de l'état normal

H_0 est l'hamiltonien classique $-\frac{a_0 e^2}{2} \Delta + eV_0$

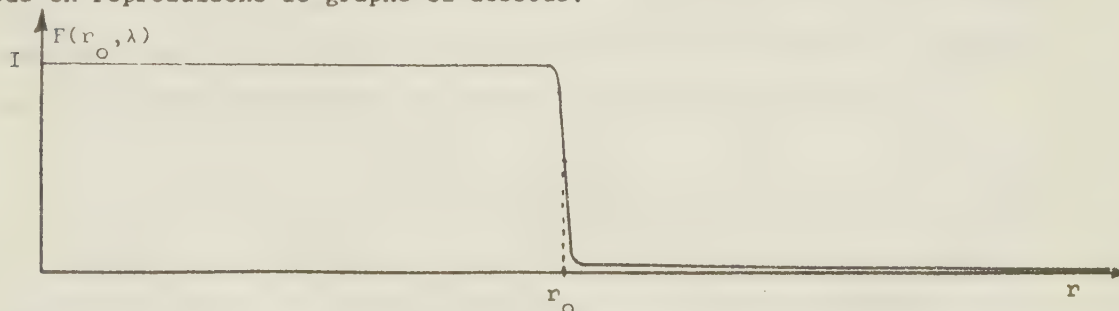
a_0 rayon de l'atome d'Hydrogène, e charge de l'électron, Δ Laplacien, eV_0 énergie potentielle.

B - L'état comprimé.

Il est obtenu en imposant au nuage électronique une barrière de potentiel infranchissable. La contraction du nuage électronique conduit à introduire l'énergie de compression de l'atome. A chaque position de la barrière de potentiel correspond une énergie de compression de l'atome, soit E_c .

En premier lieu se pose la question de savoir comment définir cette barrière de potentiel.

Il ne faut pas espérer le faire en annulant la fonction d'onde au-delà d'une valeur r_0 , ce qui correspondrait à une densité électronique nulle au-delà de $r=r_0$. Une coupure franche de la fonction d'onde introduit une discontinuité incompatible avec l'équation de Schrödinger dont la solution est une fonction deux fois dérivable au moins. Pour conserver la propriété de dérivabilité de la fonction d'onde, nous nous sommes adressés à la fonction de Fermi $F(r_0, \lambda)$ qui apparaît notamment dans la théorie électronique des métaux. Elle présente le double intérêt d'être indéfiniment dérivable et de modifier la fonction qu'elle multiplie dans le sens favorable : nous en reproduisons le graphe ci-dessous.



La forme analytique en est la suivante :

$$(53) \quad F(r_0, \lambda) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{r-r_0}{\lambda}\right)}$$

On remarque que r_0 précise l'endroit de la coupure, soit la position de la barrière potentiel, le paramètre λ indique par ailleurs l'acuité de la coupure. Il est évident que lorsque λ tend vers zéro :

$$\begin{array}{lll} F \rightarrow 1 & \text{pour} & 0 \leq r < r_0 \\ F \rightarrow 0 & \text{pour} & r > r_0 \end{array}$$

Ceci entraîne qu'en multipliant la fonction d'onde par F , celle-ci est peu modifiée pour $r < r_0$, s'annule pratiquement pour $r > r_0$ et reste indéfiniment dérivable pour $r = r_0$.

A priori aucune valeur n'est attribuée à λ . La méthode variationnelle fournira la meilleure valeur.

C'est ainsi que l'état perturbé est décrit par la fonction d'onde :

$$(54) \quad \psi = C \psi_0 F$$

où C est un facteur de normation qui dépend de r_0 et de λ

ψ_0 est la fonction d'onde de l'état normal

F est la fonction de Fermi

Dans cet état l'énergie de l'atome est donnée par :

$$(55) \quad E = \int \psi H \psi d\tau$$

Un calcul immédiat que l'on pourra consulter en annexe (III) montre que l'énergie de compression de l'atome d'hydrogène s'obtient sans avoir besoin d'explicitement l'énergie de l'état normal et il est à noter que l'on conserve ainsi les avantages du choix de la fonction d'onde effectué dans la première partie, qui ne fait pas intervenir explicitement la forme de l'énergie potentielle :

$$(56) \quad E_c = E - E_0 = \frac{k}{2} \frac{I'_2}{I_2}$$

$$\text{avec} \quad k = a_0 e^2 \quad I_2 = \int_0^\infty r^2 F^2 \psi_0^2 dr \quad I'_2 = \int_0^\infty r^2 F'^2 \psi_0^2 dr$$

On remarquera de suite que cette énergie est nulle pour r_0 infini et toujours positive, ce qui était à prévoir et qu'il est absolument impossible d'opérer une coupure nette sur la fonction d'onde. En effet :

$$(57) \quad F' = -\frac{1}{\lambda} \frac{\exp\left(\frac{r-r_0}{\lambda}\right)}{\left\{1 + \exp\left(\frac{r-r_0}{\lambda}\right)\right\}^2}$$

n'est autre qu'une fonction de Dirac quand λ tend vers zéro. L'énergie de compression devient alors infinie pour $\lambda=0$.

Pour la suite des calculs on utilise une méthode variationnelle : une barrière de potentiel donnée par la position de r_0 permet de calculer l'énergie de compression en fonction de λ dont une valeur particulière λ_0 rend cette dernière extrême. Cette valeur $E_0(r_0, \lambda_0)$ est définie comme étant l'énergie de compression de l'Hydrogène pour une barrière de potentiel située à la distance r_0 .

II - PRINCIPE DES METHODES DE CALCUL NUMERIQUE DE L'ENERGIE.

Nous examinons les diverses possibilités offertes pour atteindre l'énergie de compression et en ferons une comparaison dans le paragraphe suivant. Il est préférable d'opérer en unités atomiques en posant :

$$(58) \quad u_0 = r_0/a_0 \quad t = \lambda/a_0 \quad u = r/a_0$$

Rappelons encore le sens physique de chacune de ces grandeurs :

- u_0 définit la position de la barrière de potentiel,
- t indique l'acuité de coupure opérée sur la fonction d'onde,
- u repère la position de l'électron de l'atome d'Hydrogène.

L'examen plus approfondi de l'intégrale I_2' met en évidence la principale difficulté du calcul due à la présence d'un carré d'une fonction de Dirac qui se prête très mal au calcul sur machine électronique. Etant donné que la valeur du paramètre t ne nous est pas accessible a priori, il faut prévoir un calcul direct de I_2' si t n'est pas trop faible et envisager un développement limité au voisinage de $t=0$ en cas de besoin. Les valeurs de t supérieures ou voisines de u_0 sont à rejeter puisqu'elles ne répondent pas aux conditions de la barrière de potentiel infranchissable. En pratique nous verrons que les deux méthodes possèdent une région commune de validité très encourageante pour le contrôle des résultats obtenus. Nous signalons enfin, en annexe IV, une méthode de calcul utilisant un développement en série de Taylor au voisinage de $u = u_0$ qui semblait très indiquée pour le calcul de I_2' du fait que cette intégrale n'était différente de zéro qu'au voisinage de $u = u_0$; les raisons pour lesquelles nous n'avons pas pu exploiter cette méthode y sont également indiquées.

A - Méthode par calcul direct des intégrales à l'aide de la méthode de Gauss.

Les intégrales de l'énergie de compression (56) prennent une forme que nous explicitons, compte-tenu de l'utilisation des unités atomiques (58) :

$$(59) \quad I_2 = K \int_0^{\infty} \frac{u^2 \exp(-2u) du}{\left\{ 1 + \exp \frac{u-u_0}{t} \right\}^2}$$

$$(60) \quad I_2' = \frac{K}{a_0^2 t^2} \int_0^{\infty} \frac{u^2 \exp 2\left(\frac{u-u_0}{t}\right) du}{\left[1 + \exp\left(\frac{u-u_0}{t}\right) \right]^4}$$

Nous remarquons que l'énergie E_0 de l'atome libre est indépendante de u_0 et de t et la méthode variationnelle exige un extremum en t pour l'énergie E . Il revient donc au même de rechercher pour chaque valeur de u_0 un extremum en t pour E_c . Ainsi nous sommes amenés à ne nous intéresser qu'au rapport des deux intégrales (59) et (60) dans lequel la constante K s'élimine.

Les calculs se conduisent donc en se fixant la valeur de u_0 , emplacement de la barrière de potentiel et en faisant varier le paramètre t . Les intégrales se calculent numériquement par la mise en oeuvre de la méthode de Gauss (Annexe V).

B - Méthode de calcul par développement limité au voisinage de $t=0$.

Le choix de valeurs pour t qui deviennent de plus en plus faibles fait apparaître essentiellement une difficulté dans le calcul de l'intégrale (60) du fait que pour t tendant vers zéro la fonction de Fermi (53) joue son vrai rôle de coupure pour la fonction d'onde. Or l'examen de sa dérivée F' (57) fait ressortir la présence de t au dénominateur. Nous séparons ce terme de la partie régulière dont le développement en série devient alors plus rapidement convergent. L'intégrale I_2 (59) provenant de la normation de la fonction d'onde (54) se calcule sans difficulté par la méthode de Gauss.

Opérant le changement de variable $v = \frac{u-u_0}{t}$ dans l'intégrale (60) il vient :

$$(61) \quad I_2' = \frac{K}{a_0^2 t} N(t) = \frac{K}{a_0^2 t} \int_{-u_0/t}^{\infty} \frac{(vt+u_0)^2 \exp(-2vt) \exp(2v) dv}{(1 + \exp v)^4}$$

Nous écrivons $N(t)$ sous la forme :

$$(62) \quad N(t) = \int_0^{\infty} \frac{\exp(2v) h(t)}{(1+\exp v)^4} dv = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N^{(n)}(0) t^n}{n!}$$

Ce développement en série a l'avantage de pouvoir s'explicitier complètement et l'étude de la convergence en est aisée ; nous avons

$$(63) \quad \frac{N^{(2p)}(0)}{(2p)!} = \frac{2^{2p}}{(2p)!} (u_0^2 - 2pu_0 + \frac{p(2p-1)}{2}). M_{2p}$$

$$(64) \quad \text{avec} \quad M_{2p} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v^{2p} \exp(2v)}{(1+\exp v)^4} dv$$

Le fait de séparer dans l'expression $N(t)$ (62) la fonction $h(t)$ du reste de l'intégrale permet en effet le calcul de la dérivée $n^{\text{ième}}$

$$(65) \quad h(t) = (bt^2 + ct + d) \exp(at)$$

$$(66) \quad h^{(n)}(t) = \{ a^n bt^2 + (a^n c + n 2b a^{n-1}) t + a^n d + n a^{n-1} c + 2a^{n-2} b \frac{n(n-1)}{2} \} \exp(at)$$

Cette dérivée s'obtient sans difficulté en raisonnant par récurrence. Les valeurs de a, b, c, d sont précisées :

$$(67) \quad a = -2v \quad b = v^2 \quad c = 2v u_0 \quad d = u_0^2$$

C'est ainsi que :

$$(68) \quad h^{(n)}(0) = (-2v)^n u_0^2 + n(-2v)^{n-1} 2v u_0 + (-2v)^{n-2} v^2 (n-1)n$$

Les intégrales impaires M_{2p+1} sont nulles par raison de symétrie et les autres (64) se calculent par la méthode de Gauss. On remarquera qu'elles sont indépendantes de u_0 et de t et leur valeur ne se détermine qu'une seule fois. La valeur $M_0 = \frac{1}{6}$ est obtenue en intégrant par parties et peut servir de test dans le calcul des autres termes par la méthode de Gauss.

Etude de la convergence de la série $N(t)$ (62) :

Une majoration du terme général de la série s'obtient en étudiant séparément le trinôme en u_0 et le reliquat de l'expression (63) :

a) Le trinôme :

$$(69) \quad T = u_0^2 - 2p u_0 + \frac{p(2p-1)}{2}$$

se comporte comme p^2 car u_0 est fixé. Il possède les caractéristiques suivantes :

$$T(u_0=0) = \frac{p}{2} (2p-1)$$

$$(70) \quad T'(u_0=p) = 0 \qquad T(u_0=p) = -\frac{p}{2}$$

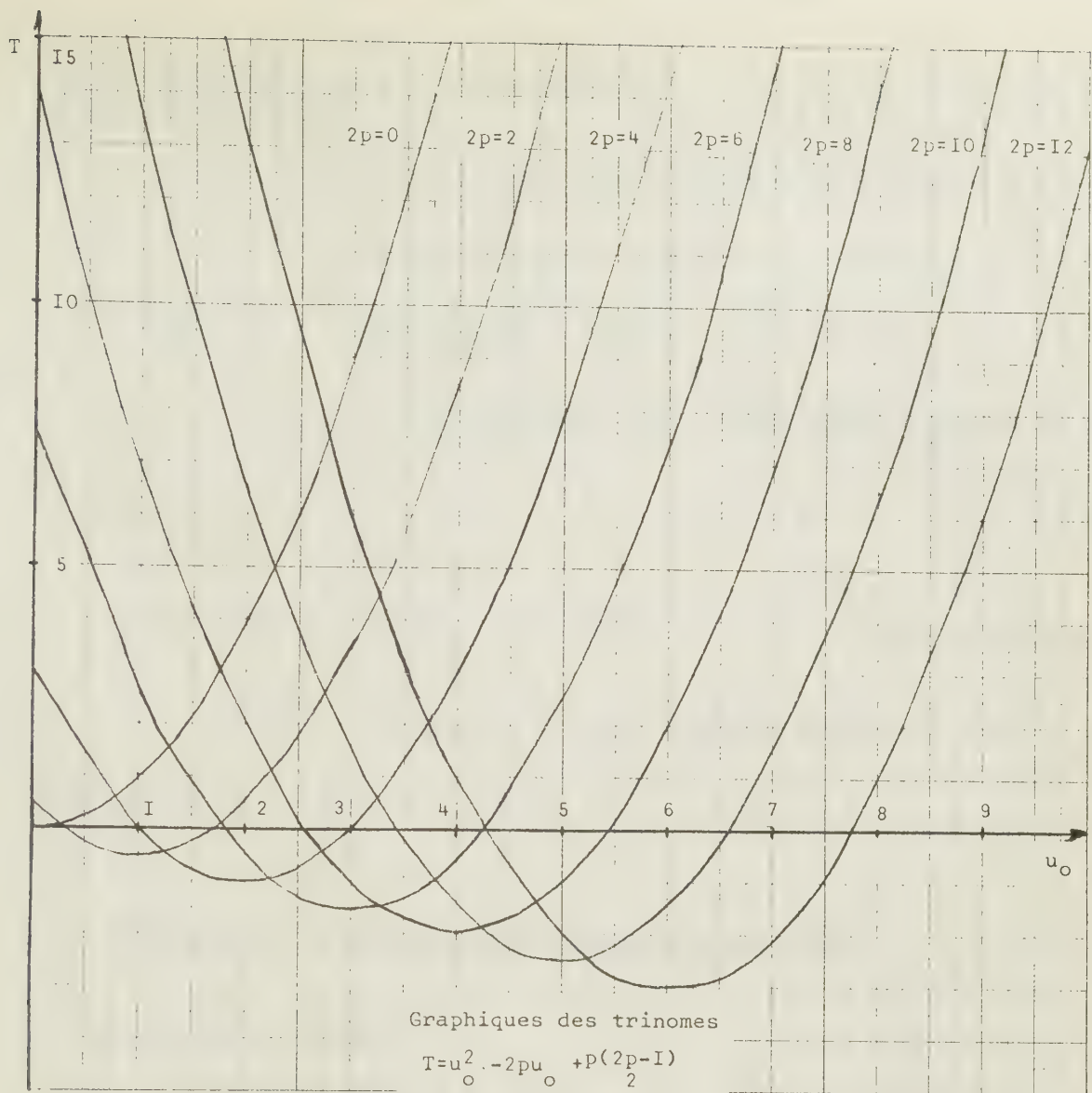
$$T(u_0 = p \pm \sqrt{\frac{p}{2}}) = 0$$

et nous reproduirons dans le tableau (71) les graphiques des premiers trinômes $2p = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ et 12 .

Nous remarquons que pour u_0 donné, par exemple $u_0 = 2$, le trinôme est négatif pour $2p = 4, 6$ et que les valeurs prises par T sont voisines de zéro. Etant un facteur de l'expression (63) il a donc une influence notable sur les valeurs numériques de quelques termes de la série (62).

b) Convergence de la série.

Donnons la valeur numérique des intégrales M_{2p} (64) qui sont obtenues par une méthode de Gauss d'ordre $n = 16$ (voir annexe V où l'on trouvera également des indications sur la précision que l'on peut attendre de cette méthode à propos du calcul de M_0). La borne supérieure infinie a été prise égale à 12 pour effectuer le calcul numérique de ces intégrales. La présence du terme en v^{2p} dans ces intégrales exigerait cependant que cette borne supérieure soit augmentée pour les grandes valeurs de p . Dans ces conditions la précision des intégrales M_{10} et M_{12} est sans conteste moins bonne que pour M_0 et M_2 , comme le montrent les indications du tableau (72) :



(71)

$M_0 = 0,166666667$	$M_{12} = 1,15 \cdot 10^5$
$M_2 = 0,214978$	$M_{14} = 5 \cdot 10^6$
$M_4 = 0,9965$	$M_{16} = 3 \cdot 10^8$
(72) $M_6 = 9,244$	$M_{18} = 2,4 \cdot 10^{10}$
$M_8 = 143,5$	$M_{20} = 2,3 \cdot 10^{12}$
$M_{10} = 3400$	

La deuxième colonne des valeurs de M_{2p} (72) est obtenue avec une méthode de Gauss d'ordre $n=13$ et représente seulement un ordre de grandeur. Il faut noter ici

l'importance de plus en plus considérable des intégrales M_{2p} au fur et à mesure que p croît. La rapidité de convergence de la série (62) n'en est cependant pas affectée du fait de l'existence de termes compensateurs. En effet on note que pour $v > 0$

$$1 + \exp v > \exp v$$

$$\text{soit} \quad \frac{1}{(1 + \exp v)^4} < \exp(-4v)$$

$$\text{et donc} \quad M_{2p} = 2 \int_0^{\infty} \frac{v^{2p} \exp(2v) dv}{(1 + \exp v)^4} < 2 \int_0^{\infty} v^{2p} \exp(-2v) dv = \frac{1}{2^{2p}} \Gamma(2p)$$

où $\Gamma(2p)$ est la fonction gamma que l'on reconnaît facilement dans la deuxième intégrale et dont la valeur est $(2p-1)!$!

Dans ces conditions le terme général de la série (62) est majoré par :

$$\frac{N^{(2p)}(0)}{(2p)!} t^{2p} \leq \frac{2^{2p}}{(2p)!} \left| u_0^{2-2p} u_0 + \frac{p(2p-1)}{2} \right| \frac{(2p-1)!}{2^{2p}} t^{2p}$$

Il se comporte comme $\frac{p}{2} t^{2p}$, terme général d'une série convergente pour $t < 1$.

III - COMPARAISON DES METHODES ET COMMENTAIRES DES RESULTATS.

A - Choix de la méthode.

Les deux méthodes de calcul ont été retenues essentiellement et chronologiquement, nous avons mis en oeuvre d'abord le calcul direct par la méthode de Gauss, ensuite la méthode par développement limité, pour ne retenir et achever les calculs, en définitive, par la première méthode. Ce fait surprenant s'explique si l'on note que les valeurs prises par le paramètre t , qui représente l'acuité de coupure effectuée sur la fonction d'onde de l'atome libre, ne sont fournies que par la méthode variationnelle pour chaque valeur attribuée à u_0 , position de la barrière de potentiel.

On appelle conventionnellement rayon de l'atome d'Hydrogène la valeur a_0 de r pour laquelle la probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume dr est maximum. Cette valeur correspond, en unités atomiques, à la valeur $u=1$.

Une difficulté pratique qui a nécessité de nombreux tâtonnements provient de notre ignorance à priori de l'ordre de grandeur des valeurs convenables du paramètre t , ce qui nous a obligé à essayer un grand nombre de valeurs à partir de $t=1$ qui

peut être considérée comme nous l'avons vu, comme une limite supérieure. Pour une valeur donnée de u_0 , les deux méthodes : calcul direct et développement, présentent les caractères suivants pour les différentes valeurs de t :

t inférieur et voisin de 1 - Le développement en série est très peu convergent puisque le rayon de convergence de la série est $t=1$. Par contre le calcul direct s'effectue avec une bonne précision.

$t \ll 1$ - Le développement en série converge très rapidement. Le calcul direct, au contraire, ne présente aucune précision.

Ces caractères comparés des deux méthodes apparaissent en considérant le tableau (73) des valeurs de I_2' calculé par les deux méthodes pour $u_0 = 4$, et dans lequel on a noté le nombre de termes utilisés dans le développement en série.

Il ressort de cet examen un résultat extrêmement satisfaisant à savoir l'existence d'un recouvrement des domaines de validité des deux méthodes puisque, pour $t=0,1$ par exemple, le développement de I_2 est très rapidement convergent et que la valeur limite est extrêmement voisine de celle obtenue par le calcul direct.

En conclusion, l'emploi comparé des deux méthodes permet l'exploration complète du domaine des valeurs de t . Nous donnerons encore l'exemple du tableau de valeurs (74) correspondant à $u_0=2$, qui présente les mêmes caractéristiques.

Ces deux tableaux comportent, l'un et l'autre, une dernière ligne indiquant les valeurs de l'énergie de compression E_c pour les différentes valeurs de t .

TABLEAU 73

n	t=0,9	t=0,1	t=0,01	t=0,001
0	2,6666649	2,6666649	2,6666649	2,6666649
2	5,6269106	2,7032111	2,6670303	2,6666685
4	6,9345522	2,7034104	"	"
6	6,7162036	2,7034099	"	"
8	5,9314430	"	"	"
10	5,4304165	"	"	"
12	5,7073560	"	"	"
14	6,9544726	"	"	"
16	9,1692400	"	"	"
18	12,240640	"	"	"
20	16,006491	"	"	"
Par calcul direct	61,963599	2,7034242	3,07	$4 \cdot 10^{-8}$
$10^{13} E_c$ en c.g.s	6,133497	8,039096	79,106	790,76

Comparaison des deux méthodes de calcul de I_2' et valeurs de l'énergie de compression E_c pour $u_0 = 4$

t	n	I_2' par série	I_2' direct	$10^{13} E_c$ cgs
0,001	2	0,66666645	0	14454,6
0,005	2	0,66667	0,66689	2799,8
0,01	2	0,66668773	0,66668786	1402,711
0,05	4	0,66719952	0,66719949	285,6145
0,1	8	0,66874916	0,66874902	146,758
0,2	12	0,67418142	0,67418129	78,7012
0,3	18	0,680497	-	58,315
0,4	20	0,684508	0,684046	46,546
0,5	20	0,6908	0,681712	40,56

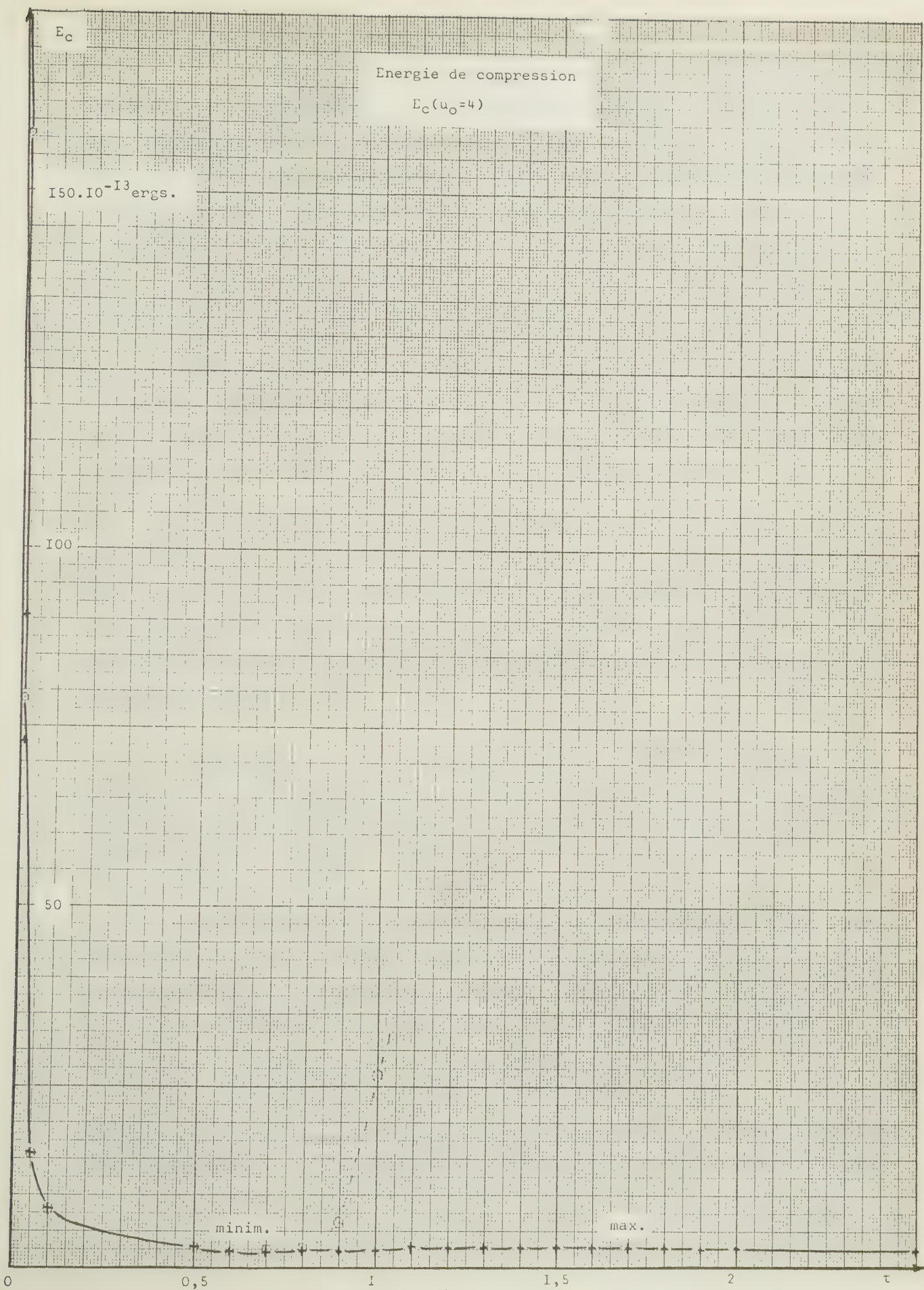
TABLEAU 74

Comparaison des deux méthodes de calcul de I_2' et valeurs de l'énergie de compression E_c pour $u_0=2$.

t	$10^{13} E_c$ (ergs) direct	$10^{13} E_c$ (ergs) par série
4	1,627	au-delà du rayon de convergence de la série
3	2,184	
2,5	2,498	
2	2,762	
1,9	2,796	
1,8	2,821	
1,7	2,833	
1,6	2,832	
1,5	2,8159	
1,4	2,781	
1,3	2,729	
1,2	2,6588	
1,1	2,572	
1	2,475	
0,9	2,37437	
0,8	2,28311	
0,7	2,21904	
0,65	2,20466	26,5 aberrant
0,63	2,20388	6,13 "
0,6	2,20717	2,765 "
0,5	2,28386	2,266
0,1	8,03914	2,210
0,05	15,8843	2,2839
0,01	91,2058	8,0391
0,005	73,3 aberrant	15,889
0,001		79,106
		158,174
		790,76

TABLEAU 75

Comparaison des deux méthodes de calcul et résumé des valeurs de l'énergie de compression pour $u_0=4$.



B - Commentaire des résultats.

Nous donnons d'abord un tableau (77) complet des résultats obtenus pour l'Hydrogène et le graphique (78) correspondant. Il ressort de l'examen de ce graphique (78) et des tableaux (75) et (77) que pour les valeurs de u_0 pour lesquelles E_c passe par un minimum, il existe aussi un maximum pour une valeur de t plus élevée. Ce maximum n'a pas de sens physique car la valeur est trop forte et exclut la notion de coupure opérée sur la fonction d'onde de l'état normal par l'introduction de la fonction de FERMI. Néanmoins nous le prenons en considération pour discuter l'évolution des courbes $E_c(u_0)$ quand u_0 diminue. Nous constatons en effet que quand u_0 diminue, la valeur de t pour laquelle E_c est minimum augmente alors que la valeur de t pour laquelle E_c est maximum diminue ; la jonction pour u_0 voisin de 3,3 donne naissance à un point d'inflexion pour E_c . En deçà de la valeur $u_0=3,3$, ce point d'inflexion voit sa tangente s'incliner. Ceci explique également les difficultés rencontrées dans la recherche d'un minimum de E_c pour $u_0=2$ ou 3 : il n'y en avait pas.

Pour u_0 inférieur à 3,4 notre méthode variationnelle traitant l'atome d'Hydrogène déformé n'est donc plus valable. Il est probable que cette compression est déjà trop forte pour que notre type d'approximation demeure valable. On peut constater que les valeurs de l'énergie de compression sont en effet déjà importantes et l'approche d'une barrière de potentiel à cette distance est en tous cas incompatible avec notre méthode variationnelle.

Nous donnons dans le tableau (79) un résumé des résultats retenus. Pour chaque position u_0 de la barrière de potentiel nous indiquons l'acuité de coupure t obtenue par la méthode variationnelle et l'énergie de compression E_c en ergs correspondant à la valeur minimum.

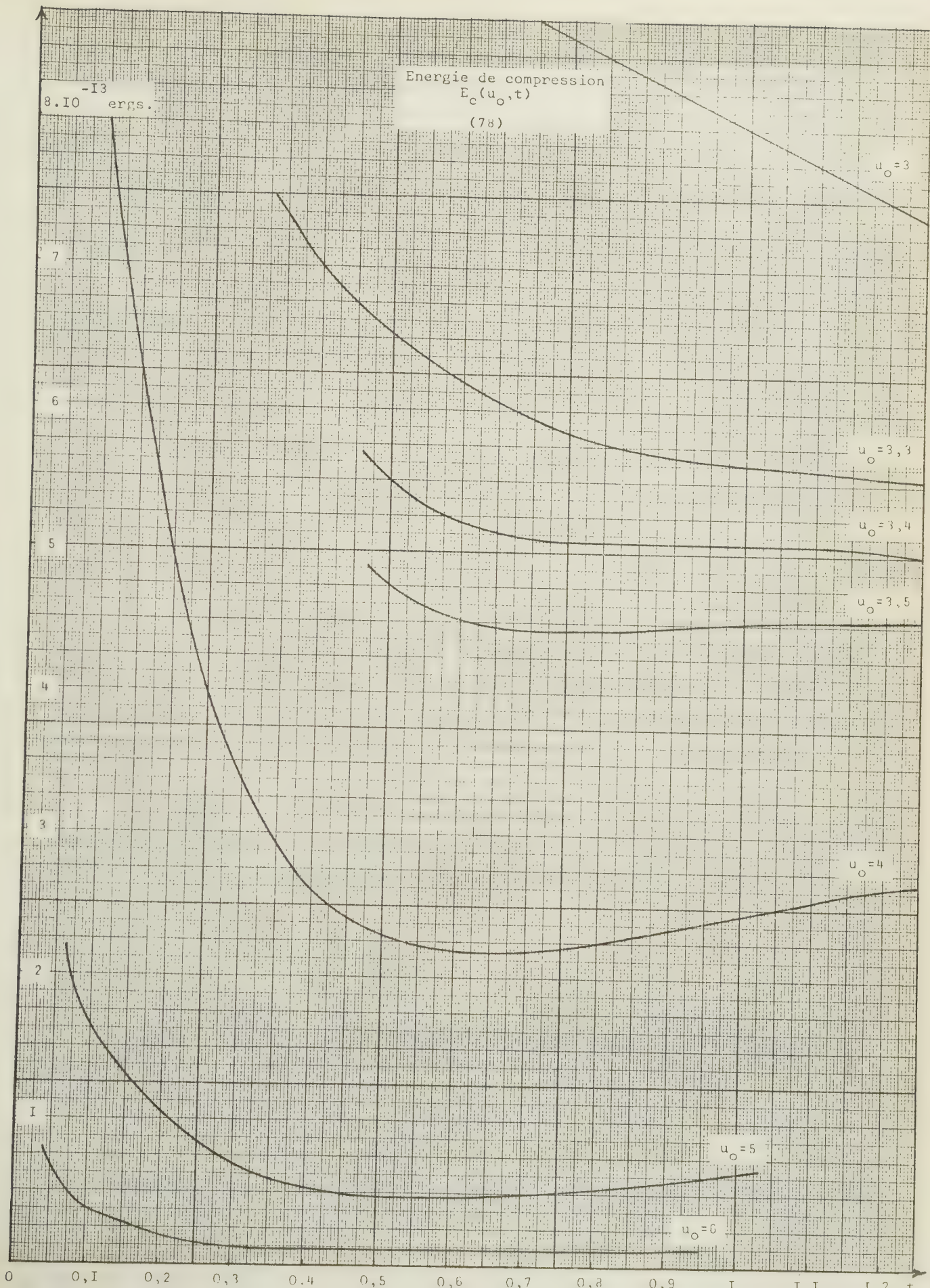
En dernière ligne nous avons ajouté le rayon conventionnel a_0 de l'atome d'Hydrogène libre (dans son état normal) et le rayon équivalent dans l'état de compression extrême. Nous rappelons en effet que ce rayon conventionnel est obtenu à partir de la probabilité de présence p maximum pour l'électron de l'atome.

$$\text{Pour l'atome libre} \quad p_0 = r^2 \psi_0^2 = r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

dont le maximum s'obtient pour $r=a_0$, soit $u_0=1$ en unités atomiques. Nous avons déterminé numériquement le maximum de p pour la déformation extrême correspondant à une

TABLEAU 77

$u_O=7$		$u_O=6$		$u_O=5$		$u_O=3,5$		$u_O=3,4$		$u_O=3,3$	
t	$10^{13}E_c$ (ergs)	t	$10^{13}E_c$ (ergs)	t	$10^{13}E_c$ (ergs)	t	$10^{13}E_c$ (ergs)	t	$10^{13}E_c$ (ergs)	t	$10^{13}E_c$ (ergs)
0,8	0,025988	0,7	0,11052	1	0,68808	2	3,86	2	4,118	2	4,3898
0,7	0,02205	0,6	0,10224	0,8	0,55889	1,5	4,39	1,8	4,402	1,7	4,8921
0,6	0,019837	0,55	0,10054	0,7	0,51616	1,2	4,531	1,4	4,882	1,5	5,2040
0,55	0,019299	0,5	0,10058	0,65	0,502106	1,1	4,534	1,2	5,025	1,4	5,3427
0,5	0,019138	0,45	0,10257	0,62	0,496347	1,05	4,527	1,1	5,075	1,2	5,5656
0,45	0,019376	0,4	0,10691	0,6	0,493712	0,9	4,48	0,9	5,074	0,8	5,7761
0,4	0,020070	0,3	0,12534	0,58	0,492100	0,85	4,46598	0,88	5,0734	0,4	7,0798
0,3	0,02326	0,1	0,38111	0,55	0,491728	0,8	4,45248	0,85	5,0725		
0,2	0,032666			0,5	0,49716	0,77	4,44759	0,80	5,0738		
				0,4	0,53693	0,75	4,44628	0,75	5,08264		
				0,1	1,68145	0,73	4,44694	0,7	5,1044		
						0,7	4,45245	0,6	5,218		
						0,65	4,47743	0,5	5,5026		
						0,6	4,5295				
						0,5	4,7603				



barrière de potentiel $u_0=3,5$. Il va de soi que la valeur de t est alors choisie égale à 0,75 pour avoir un extremum d'énergie et nous avons obtenu une valeur $r_0=0,953 a_0$ correspondant ainsi à une compression de 5 %.

u_0	∞	7	6	5	4	3,5	3,4
t		0,51	0,54	0,55	0,63	0,75	0,84
$10^{13}E_c(\text{ergs})$	0	0,019138	0,10054	0,4917	2,2033	4,4462	5,0725
rayon	a_0					0,953 a_0	

Energie de compression de l'atome d'Hydrogène et rayon de l'atome.

u_0 = position de la barrière de potentiel (en unités atomiques).

t = acuité de coupure.

Tableau (79)

Les valeurs obtenues pour le paramètre t sont assez importantes. Nous constatons ainsi que l'acuité de coupure de la fonction d'onde de l'atome dans son état normal est peu marquée, d'autant moins marquée que l'on s'efforce de comprimer davantage l'atome. Cette évolution de t en fonction de u_0 était prévisible pour une méthode variationnelle, mais nous espérions trouver des valeurs de t voisines de 0,1.

Le graphique (80) indique les variations de l'énergie de compression E_c en fonction de la position de la barrière de potentiel u_0 . L'allure de la courbe est bien celle d'une énergie de répulsion et nous avons tenté de déterminer le terme répulsif de M. BORN en posant :

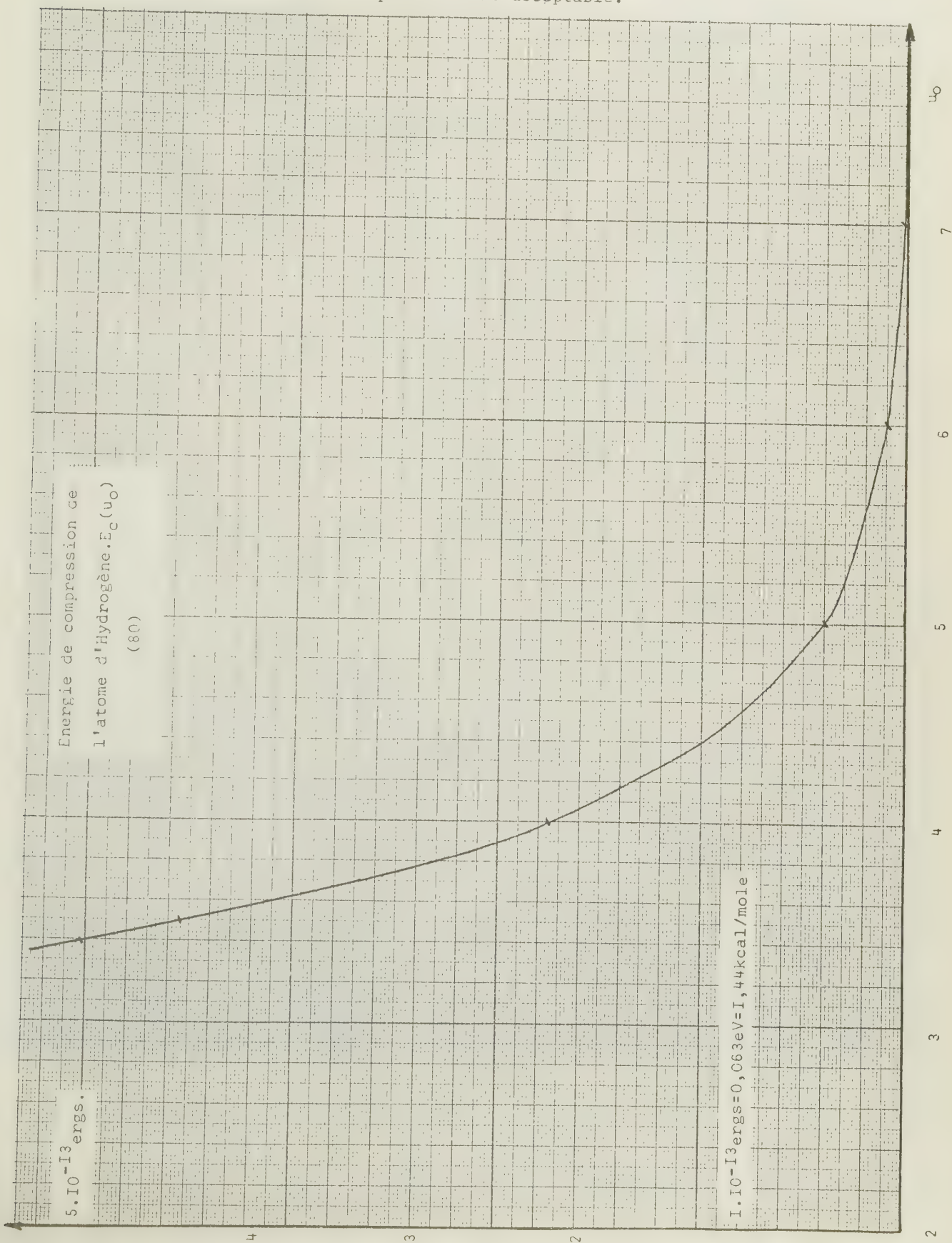
$$E_c = A r^{-n}$$

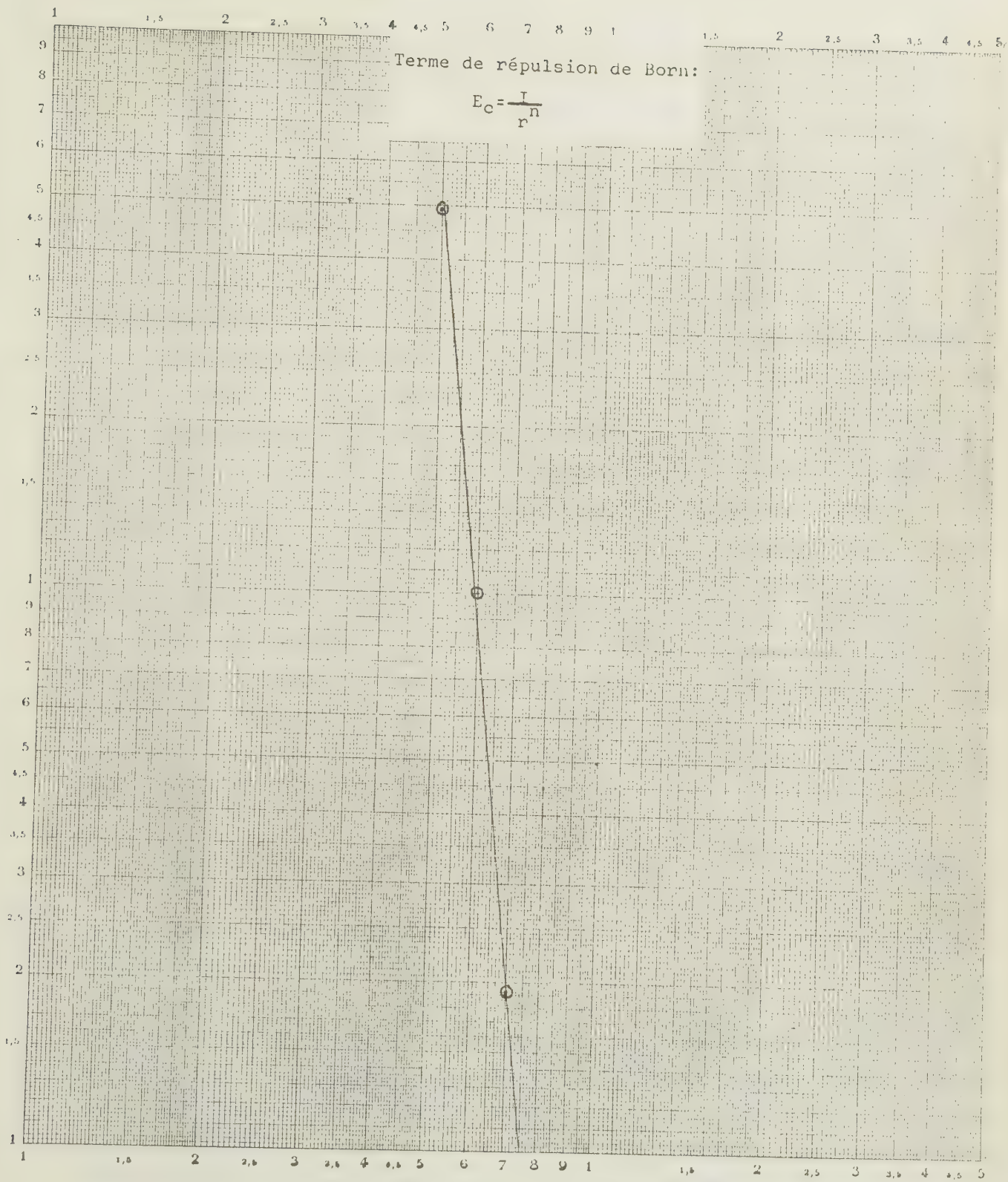
Avec une échelle bilogarithmique (81) on détermine ainsi la valeur de n , soit :

$$n = 10$$

qui correspond bien à l'ordre de grandeur habituel : n voisin de 9. L'énergie totale

de l'atome d'Hydrogène dans son état normal est $e^2/za_0 = 13,6 \text{ eV}$, soit encore 313 kcal/môle ou $218.10^{-13} \text{ ergs}$. Nous obtenons une énergie de compression de l'ordre de 2 à 3 % de cette valeur, résultat parfaitement acceptable.





Terme de répulsion de Born:

$$E_c = \frac{I}{r^n}$$

(8I)

C H A P I T R E I I

L'ION LITHIUM : Li^+

Préliminaires : L'étude de la déformation de l'atome d'Hydrogène peut se généraliser à tous les atomes et les ions en introduisant l'imposition d'une barrière de potentiel variable. Nous nous sommes proposé d'appliquer la méthode aux cristaux ioniques et avons choisi le plus simple d'entre eux, l'ion Li^+ pour tenter de dégager comment la barrière de potentiel influe sur l'interaction entre les électrons. Cette interaction se manifeste dans l'énergie potentielle d'attraction électronique et conduit à introduire un coefficient d'écran électrostatique moyen z déjà discuté dans la première partie à propos des polarisabilités. Ce coefficient peut être traité comme un paramètre qu'on détermine par une méthode variationnelle, c'est-à-dire qu'il résulte de considérations énergétiques et sa variation ne représente pas le comportement extérieur de l'orbitale déformée. On peut donc prévoir que les difficultés de la première partie subsisteront quant au choix de la valeur de z pour déterminer les variations de la polarisabilité de l'ion Li^+ dues à l'établissement d'un champ électrique qui conjugue son action avec celle de la barrière de potentiel.

Les calculs se conduisent à propos de l'ion Li^+ comme ceux effectués dans le cas de l'atome d'Hydrogène et l'on détermine les mêmes grandeurs physiques : énergie de compression, terme répulsif de BORN, mais l'introduction d'un paramètre nouveau, l'écran électrostatique z , complique le problème. En outre les difficultés inhérentes à l'interaction entre électrons sont encore accrues du fait qu'on ne peut plus dissocier dans l'énergie totale de l'ion comprimé la part importante de l'énergie, de l'ordre de 95 % et plus, qui revient à l'ion libre. Il faut constamment faire la différence entre deux énergies du même ordre de grandeur : $E - E_0$, pour avoir l'énergie de compression. En conséquence chacune d'entre elles doit être déterminée avec grande précision afin d'avoir une énergie de compression suffisamment précise pour en étudier les variations. Or l'apparition d'intégrales triples dans le calcul de l'énergie d'interac-

tion entre électrons est un handicap sérieux pour la précision demandée ; mais la possibilité de les transformer en intégrales doubles allège très sérieusement les calculs numériques.

Plusieurs tentatives d'approximations ont échoué et montrent qu'il n'est pas possible de simplifier davantage le problème. Nous en discuterons à propos de l'examen des résultats.

I - BASES DE LA METHODE.

A - L'état normal.

La résolution de l'équation des ondes (1) en partant des fonctions d'onde de SLATER (16) que nous rappelons :

$$\psi_0 = C_0 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

conduit sans difficultés à l'expression (82) de l'énergie de l'ion Lithium, calcul que l'on peut consulter dans un ouvrage classique, par exemple celui de PAULING p. 185 (35). Z désigne la charge protonique du noyau de Lithium, soit $Z=3$:

$$(82) \quad E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} \left\{ 2z^2 - 4(z-Z)z - \frac{5}{4}z \right\}$$

La méthode variationnelle conduit à rechercher le minimum de cette expression quand on fait varier l'écran électrostatique moyen z et l'on trouve :

$$(83) \quad E_0 = -z^2 \frac{e^2}{a_0} \quad \text{pour} \quad z = 2,6875$$

Ce résultat classique n'est reproduit que parce qu'il sert de test pour le traitement de l'ion comprimé. Nous devons retrouver ce même résultat en plaçant la barrière de potentiel suffisamment loin et de façon que la fonction de FERMI soit pratiquement égale à 1.

C'est ainsi que l'on obtient :

$$(84) \quad E_0 = 3148,358 \cdot 10^{-13} \text{ ergs} = 196,8 \text{ eV}$$

à comparer avec la valeur expérimentale $E_0 = 197,14$ eV indiquée par PAULING (³⁵). Il est probable que notre résultat, plus voisin de la valeur expérimentale que celui indiqué par PAULING (192,80 eV) ne soit que le fait d'un calcul plus précis à l'aide de valeurs de a_0 et de e mieux connues à l'heure actuelle, car l'expression littérale (82) et (83) est bien identique.

B - L'ion comprimé.

Nous introduisons la fonction de FERMI (53) comme facteur de la fonction d'onde ψ_0 de SLATER de l'ion Lithium dans son état normal pour représenter le comportement de l'ion déformé par une barrière de potentiel.

Notons encore que l'écran électrostatique moyen z est toujours considéré comme paramètre. A priori la valeur $z = 2,6875$ (83) n'a aucune raison de rester constante, étant donné la déformation des orbitales électroniques par la barrière de potentiel.

Donnons quelques détails à propos du calcul de l'énergie de l'ion Lithium comprimé. Il comporte deux électrons $1s$ et nous formons la fonction d'onde biélectronique

$$(85) \quad \psi = \phi_1 \phi_2$$

à partir de la fonction $\phi = C\psi_0 F$.

L'Hamiltonien est mis sous la forme usuelle :

$$(86) \quad H = -\frac{a_0 e^2}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{r_{12}} - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Nous utilisons les propriétés du Laplacien Δ indiquées à l'annexe III, une intégration par parties et la relation de normation de la fonction d'onde (85) pour obtenir l'énergie sous une forme (87) analogue à (82) :

$$(87) \quad E = -\frac{e^2}{a_0} \left\{ z^2 - \frac{1}{I_2(z)} \left((2z-2Z)I_1(z) + I_2'(z) \right) \right\} + E'$$

Les intégrales $I_2(z)$ et $I_2'(z)$ sont celles de la relation (56) où la fonction d'onde ψ_0 est celle de l'ion Lithium (16) et nous rappelons dans la notation qu'elles contiennent le paramètre z .

D'une manière analogue à (59), nous notons :

$$(88) \quad I_1(z) = \int_0^{\infty} \frac{u \exp(-2zu)}{(1 + \exp \frac{u-u_0}{t})^2} du$$

E' est l'énergie d'interaction électron-électron sous la forme :

$$(89) \quad E' = \int \psi V \psi d\tau = e^2 \int \frac{\psi^2}{r_{12}} d\tau$$

Il est commode d'aborder ce calcul en figurant pour l'un des électrons une distribution de charges dans tout l'espace avec une densité :

$$(90) \quad \rho(r) = e \psi^2$$

créant dans l'espace un potentiel électrique $v(x)$ obtenu à partir de la circulation du champ électrique $\vec{f}$:

$$(91) \quad v(x) - v(0) = - \int_0^x f(y) dy$$

Ce dernier est obtenu à l'aide du théorème de Gauss à condition de calculer la charge $Q(y)$ contenue dans une sphère de rayon y :

$$(92) \quad Q(y) = 4\pi \int_0^y r^2 \rho(r) dr$$

soit :

$$(93) \quad f(y) = \frac{Q(y)}{y^2}$$

On détermine la constante d'intégration $v(0)$ en écrivant que le potentiel est nul à distance $x=\infty$. La forme analytique du champ électrique permet une intégration par parties du potentiel $v(x)$ qui ne comporte alors plus qu'une seule intégration car :

$$\frac{Q(y)}{y^2} = - Q(y) d\left(\frac{1}{y}\right)$$

et l'on obtient l'expression de E' sous forme d'intégrales doubles :

(94)

$$E' = \frac{e^2 a^3}{(I_2(z))^2} \left\{ \int_0^\infty u^2 F^2 \exp(-2zu) du \int_0^u y F^2 \exp(-2zy) dy - \int_0^\infty u F^2 \exp(-2zu) du \int_0^u y^2 F^2 \exp(-2zy) dy \right\} - I_1(z) I_2(z)$$

en tenant compte de la condition de normation pour la fonction d'onde.

On peut faire un test rapide et retrouver l'énergie E_0 (82) de l'ion dans son état normal, à condition de remplacer F par 1 dans (94) et (87), ce que l'on vérifie aisément.

II - METHODE DE CALCUL NUMERIQUE DE L'ENERGIE.

L'étude de l'atome d'Hydrogène au cours du premier chapitre nous a montré que l'on pouvait aborder le calcul de l'énergie par la seule méthode directe à condition de donner des valeurs convenables aux paramètres u_0 et t . En particulier il ne faut pas choisir u_0 trop faible pour rendre l'énergie minimum en t et les valeurs de t permettant d'obtenir ce minimum sont comprises entre les valeurs 0,01 et 1. Nous allons retrouver ces mêmes caractéristiques dans le cas du Lithium et ne retenons que le calcul direct des intégrales par la méthode de GAUSS (Annexe V). Nous calculons ainsi les intégrales $I_1(z)$, $I_2(z)$, $I'_2(z)$ de l'énergie (87) et nous modifions légèrement la méthode de GAUSS pour calculer les intégrales doubles de l'énergie E' (94). Celles-ci se présentent sous la forme analogue :

$$(95) \quad \int_0^\infty i_2(zu) du \int_0^u i_1(zy) dy \quad \text{et} \quad \int_0^\infty i_1(zu) du \int_0^u i_2(zy) dy$$

où i_1 et i_2 sont les mêmes fonctions à intégrer que pour I_1 et I_2 .

L'intervalle $0, \infty$ étant remplacé par un intervalle convenable (voir annexe V) $0, B$ ramené à $-1, +1$ par le changement de variable $u = \frac{B}{2} x + \frac{B}{2}$, nous devons calculer la valeur de la fonction à intégrer aux $n+1$ points $x = x_1, \dots, x_i, \dots, x_{n+1}$ imposés par une méthode de GAUSS dite d'ordre n , soit les valeurs :

$$(96) \quad i_2(zu_1) \int_0^{u_1} i_1(zy) dy$$

pour la première intégrale double (95) et une quantité analogue pour la deuxième intégrale double (95).

Dans l'expression (96) nous devons donc calculer une autre intégrale :

$$(97) \quad \int_0^{u_1} i_1(zy) dy$$

qui s'effectue par la méthode de Gauss sans difficulté.

Pour la valeur x_2 on remarquera simplement que l'intégrale (97) est prise entre les valeurs 0 et u_2 avec $u_2 > u_1$. Il suffit alors d'en calculer la valeur entre les limites u_1 et u_2 et de l'ajouter à la précédente prise entre 0 et u_1 et ainsi de suite. Ceci a l'avantage d'éviter de refaire plusieurs fois le même calcul et, de plus, augmente la précision du résultat. Le temps de calcul demeure encore très raisonnable sur calculatrice I.B.M. type 650.

On pourra consulter en annexe VI l'organigramme du calcul complet de l'énergie de l'ion Li^+ , ainsi que quelques détails concernant le contrôle des résultats.

III - RESULTATS ET COMMENTAIRES.

A - Exposé de l'ensemble des résultats.

Le point essentiel qui a guidé le choix des valeurs à donner à u_0 , position de la barrière de potentiel, fut encore la fonction d'onde de l'ion dans son état normal (16). Le rayon conventionnel a_0 de l'Hydrogène s'obtient à partir de la fonction d'onde en écrivant que la probabilité de le trouver dans l'élément de volume $d\tau$ est maximum. Ceci revient à trouver le maximum de la quantité

$$r^2 \psi_0^2(r)$$

Il en est de même dans le cas de l'ion Li^+ à condition de remplacer la fonction d'onde par son expression (16).

Après dérivation on constate que ce maximum est obtenu pour

$$(98) \quad r_0 = a_0/z \quad \text{soit} \quad u_0 = 1/z$$

Du fait que $z > 1$, les valeurs que l'on peut attribuer au paramètre u_0 sont plus faibles que dans le cas de l'Hydrogène où $u_0 > 3,4$. Dans le cas du Lithium on a pu prendre $u_0 > 1,65$. Nous donnons pour chaque valeur du paramètre u_0 les valeurs attribuées à t et z permettant ainsi d'obtenir un minimum absolu pour l'énergie de l'ion et l'énergie de compression $E_c = E - E_0$ correspondant à ce minimum absolu. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau (99).

TABLEAU (99)

Résultats généraux des calculs effectués sur l'ion Li^+

u_0 : position de la barrière de potentiel ; t : acuité de la coupure à laquelle est soumise la fonction d'onde de l'ion ; z : coefficient écran moyen ; E : énergie de l'ion (unité : 10^{-13} ergs); E_c : énergie de compression $E-E_0$ (même unité).

On rappelle que $E_0 = -3148,358 \cdot 10^{-13}$ ergs (84)

u_0	t	z	E	E_c	u_0	t	z	E	E_c
2,4	0,124	2,6890	-3147,2506	1,107	1,95	0,142	2,695	-3140,7659	7,592
	0,126	2,6880	-3147,2498			0,140	2,696	-3140,7657	
	0,126	2,6890	-3147,2514			0,141	2,696	-3140,7662	
	0,126	2,6900	-3147,2520			0,142	2,696	-3140,7664	
	0,126	2,6910	-3147,2516			0,144	2,696	-3140,7648	
	0,128	2,6890	-3147,2512			0,142	2,697	-3140,7659	
2,3	0,120	2,6905	-3146,6351	1,715	1,90	0,140	2,6985	-3139,0262	9,324
	0,120	2,6945	-3146,6295			0,144	2,6985	-3139,0325	
	0,130	2,6885	-3146,6403			0,146	2,6985	-3139,0313	
	0,130	2,6905	-3146,6435			0,145	2,6985	-3139,0323	
	0,130	2,6925	-3146,6423			0,144	2,6975	-3139,0338	
	0,130	2,6945	-3146,6378			0,144	2,6960	-3139,0241	
	0,130	2,6965	-3146,6310			0,144	2,6965	-3139,0342	
	0,135	2,6910	-3146,6406			0,144	2,6955	-3139,0343	
	0,140	2,6905	-3146,6327			0,145	2,6965	-3139,0347	
	0,140	2,6965	-3146,6179			0,1455	2,6965	-3139,0341	
2,2	0,1300	2,6930	-3145,7126	2,645	1,85	0,147	2,695	-3136,9304	11,427
	0,1310	2,6930	-3145,7130			0,147	2,696	-3136,9314	
	0,1315	2,6935	-3145,7127			0,147	2,697	-3136,9317	
	0,1315	2,6925	-3145,7133			0,147	2,698	-3136,9310	
	0,1315	2,6920	-3145,7132			0,149	2,697	-3136,9311	
	0,1315	2,6910	-3145,7122			0,145	2,697	-3136,9290	
	0,1320	2,6930	-3145,7131						
2,1	0,130	2,6915	-3144,2959	4,053	1,80	0,155	2,6935	-3134,3810	13,972
	0,130	2,6945	-3144,2997			0,152	2,6940	-3134,3847	
	0,135	2,6910	-3144,3020			0,155	2,6945	-3134,3823	
	0,135	2,6920	-3144,3042			0,150	2,6950	-3134,3834	
	0,135	2,6930	-3144,3055			0,153	2,6950	-3134,3850	
	0,135	2,6960	-3144,3038			0,157	2,6950	-3134,3756	
	0,135	2,6960	-3144,3038			0,152	2,6950	-3134,3860	
	0,140	2,6915	-3144,3005			0,151	2,6950	-3134,3856	
	0,140	2,6945	-3144,3016			0,155	2,6955	-3134,3824	
	0,140	2,6955	-3144,3001			0,152	2,6960	-3134,3864	
2,0	0,150	2,691	-3142,1575	6,170	1,75	0,155	2,6965	-3134,3814	17,041
	0,130	2,693	-3142,1559			0,158	2,694	-3131,3167	
	0,135	2,693	-3142,1775			0,157	2,694	-3131,3174	
	0,140	2,693	-3142,1864			0,156	2,694	-3131,3170	
	0,130	2,695	-3142,1640			0,155	2,694	-3131,3158	
	0,140	2,695	-3142,1886			0,154	2,694	-3131,3135	
	0,147	2,695	-3142,1741			0,157	2,693	-3131,3166	
	0,160	2,695	-3142,0871			0,157	2,695	-3131,3173	
	0,135	2,697	-3142,1812		1,70	0,161	2,691	-3127,6357	20,720
	0,140	2,697	-3142,1873			0,162	2,688	-3127,6271	
	0,130	2,698	-3142,1615			0,162	2,689	-3127,6299	
	0,147	2,698	-3142,1673			0,163	2,6875	-3127,6279	
	0,100	2,700	-3141,6734			0,163	2,689	-3127,6360	
	0,135	2,700	-3142,1746			0,163	2,69	-3127,6375	
	0,120	2,702	-3142,0707			0,163	2,691	-3127,6381	
	0,130	2,703	-3142,1451			0,1635	2,6915	-3127,6384	
	0,135	2,703	-3142,1603			0,163	2,692	-3127,6381	
	0,100	2,705	-3141,6692			0,163	2,693	-3127,6371	
	0,120	2,705	-3142,0569			0,164	2,6875	-3127,6295	
	0,147	2,705	-3142,1228						

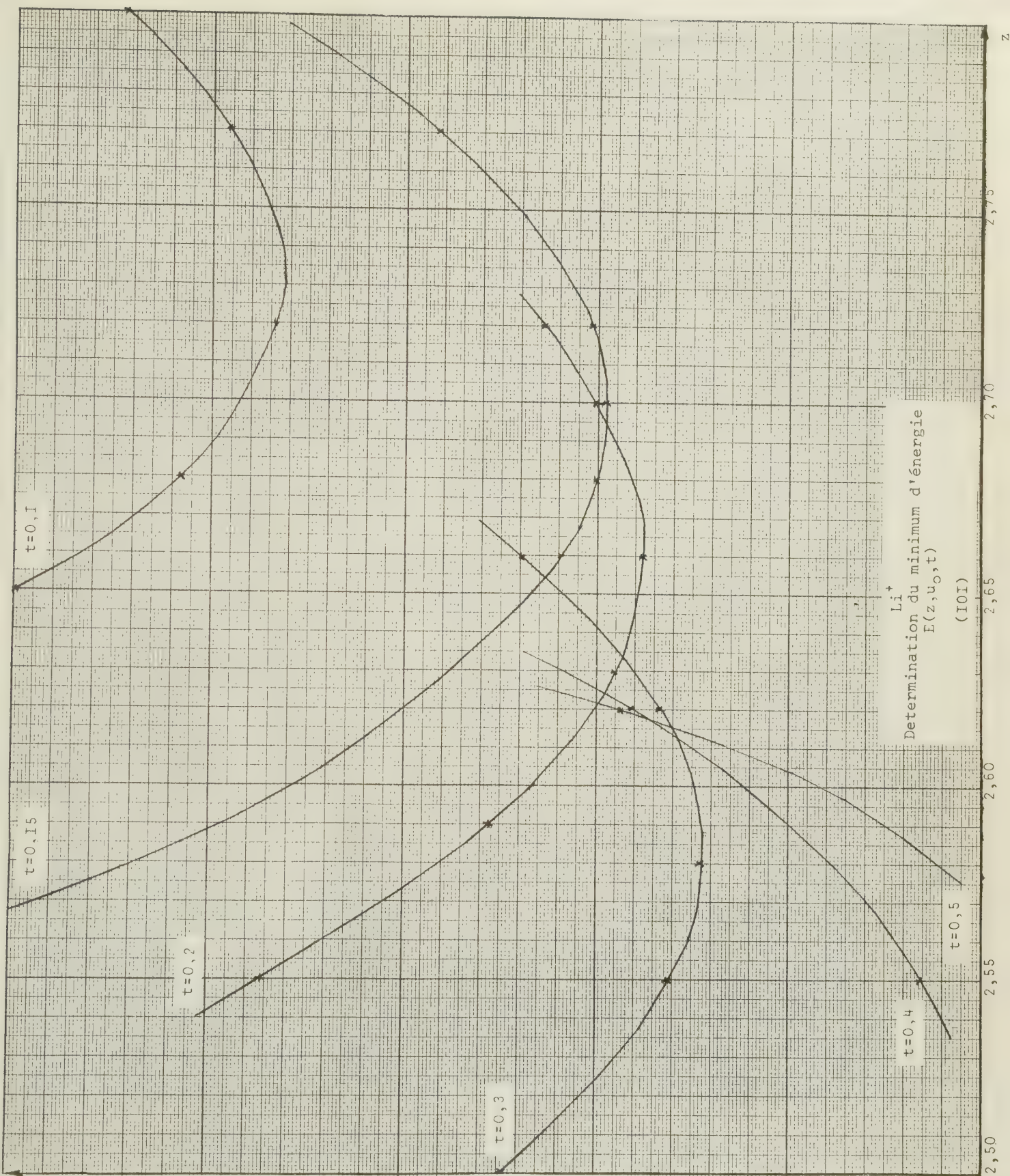
Suite du Tableau 99

u_0	t	z	E	E_c
1,70	0,164	2,691	-3127,6381	25,100
	0,165	2,687	-3127,6288	
	0,165	2,688	-3127,6312	
	0,165	2,689	-3127,6326	
	0,165	2,690	-3127,6335	
	0,165	2,6905	-3127,6334	
	0,165	2,691	-3127,6369	
	0,165	2,6915	-3127,6330	
1,65	0,172	2,683	-3123,2568	
	0,173	2,683	-3123,2581	
	0,172	2,684	-3123,2578	
	0,173	2,684	-3123,2589	
	0,174	2,684	-3123,2588	
	0,168	2,685	-3123,2461	
	0,170	2,685	-3123,2568	
	0,172	2,685	-3123,2583	
	0,173	2,685	-3123,2586	
	0,174	2,685	-3123,2581	
	0,170	2,687	-3123,2550	
	0,171	2,687	-3123,2562	
	0,172	2,687	-3123,2565	
	0,173	2,687	-3123,2557	

TABLEAU (100)

Variation de l'énergie E (unité : 10^{-13} ergs) en fonction des paramètres t et z pour une position $u_0 = 1,6$ de la barrière de potentiel.

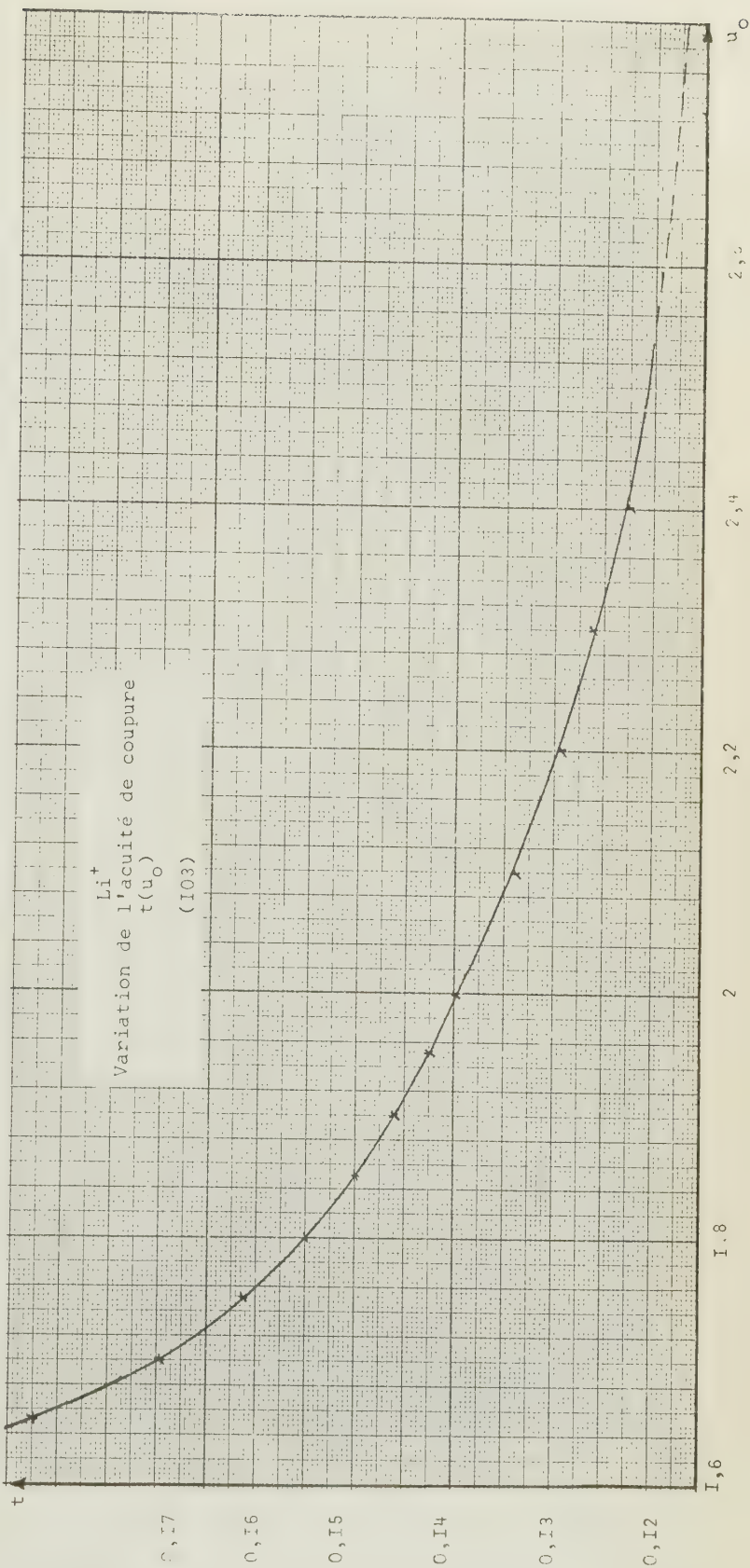
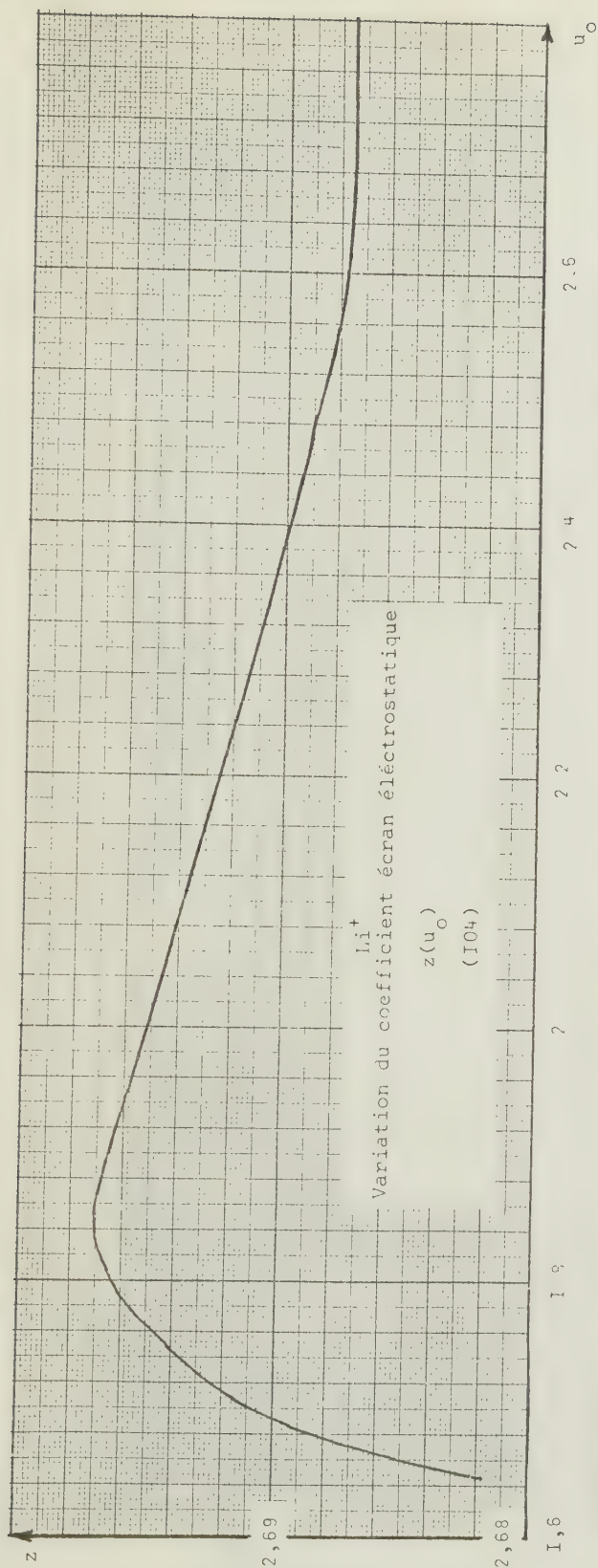
u_0	t	z	E		u_0	t	z	E
1,6	0,100	2,6000	-3105,5557		1,6	0,170	2,7700	-3114,9559
	0,100	2,6500	-3110,3542			0,180	2,7200	-3117,3390
	0,100	2,6800	-3112,1592			0,180	2,7000	-3117,8848
	0,100	2,7200	-3113,3109			0,180	2,6900	-3118,0349
	0,100	2,7400	-3113,3480			0,180	2,6800	-3118,1033
	0,100	2,7700	-3112,7299			0,180	2,6700	-3118,1430
	0,100	2,8000	-3111,3022			0,190	2,7100	-3117,4702
	0,130	2,6700	-3115,9648			0,190	2,6900	-3117,9686
	0,130	2,7000	-3116,6271			0,190	2,6700	-3118,1430
	0,130	2,7200	-3116,6463			0,190	2,6500	-3117,9943
	0,130	2,7400	-3116,3211			0,200	2,5500	-3113,1938
	0,130	2,7700	-3115,1851			0,200	2,5900	-3116,1014
	0,140	2,7700	-3115,4039			0,200	2,6300	-3117,7463
	0,150	2,7700	-3115,4157			0,200	2,6600	-3118,1453
	0,150	2,7200	-3117,4042			0,200	2,7000	-3117,5565
	0,150	2,7000	-3117,6171			0,200	2,7200	-3116,7792
	0,150	2,6800	-3117,4829			0,300	2,5000	-3116,3241
	0,150	2,6600	-3117,0188			0,300	2,5500	-3118,4619
	0,150	2,5500	-3108,4979			0,300	2,5800	-3118,8455
	0,160	2,7200	-3117,5171			0,300	2,6200	-3118,2983
	0,160	2,7000	-3117,8362			0,300	2,6600	-3116,5320
	0,160	2,6800	-3117,8224			0,400	2,6200	-3117,9605
	0,170	2,6800	-3118,0188			0,400	2,5500	-3121,7327
	0,170	2,7000	-3117,9170			0,500	2,5500	-3124,1688
	0,170	2,7400	-3116,7224			0,500	2,6200	-3117,8834

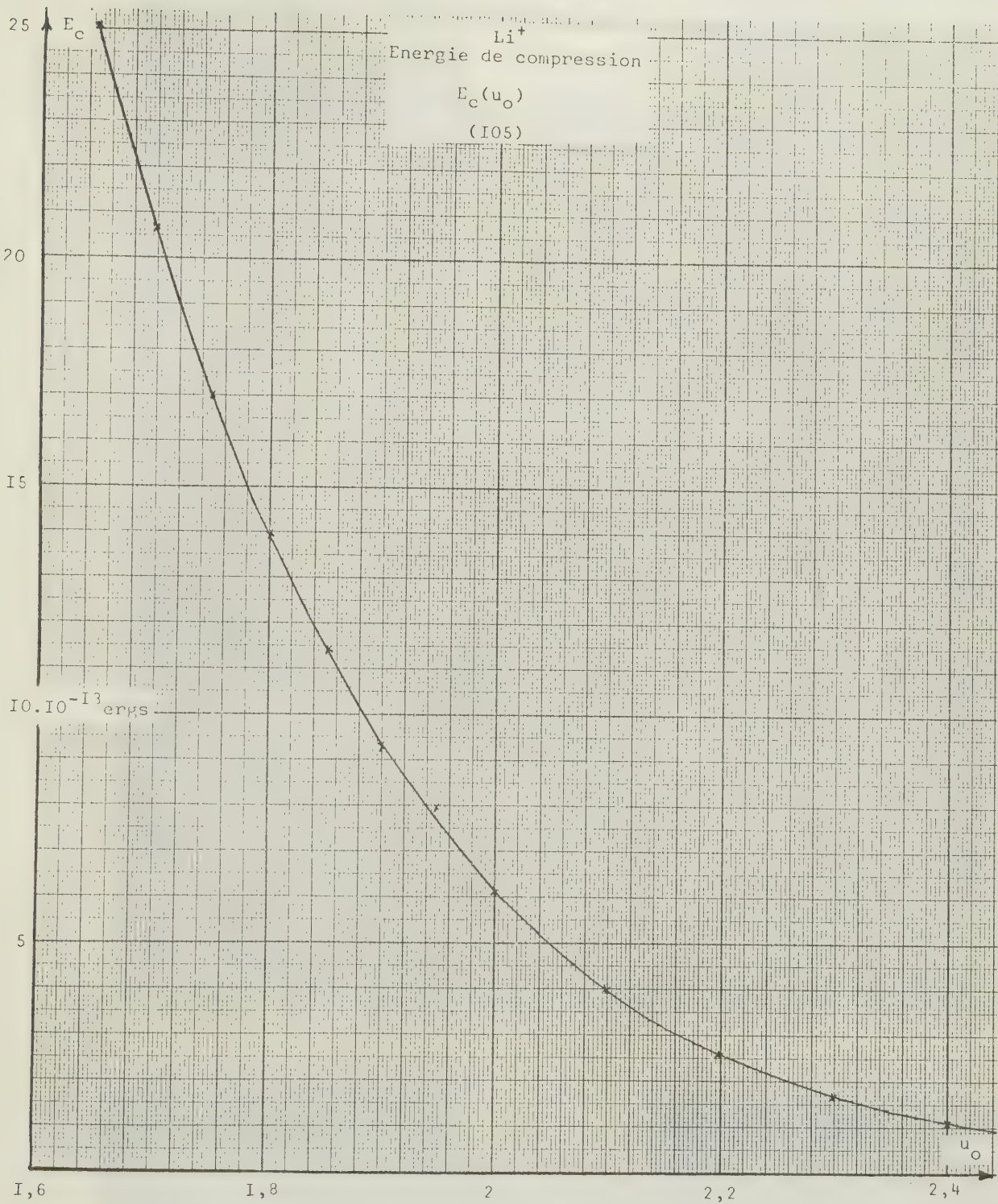


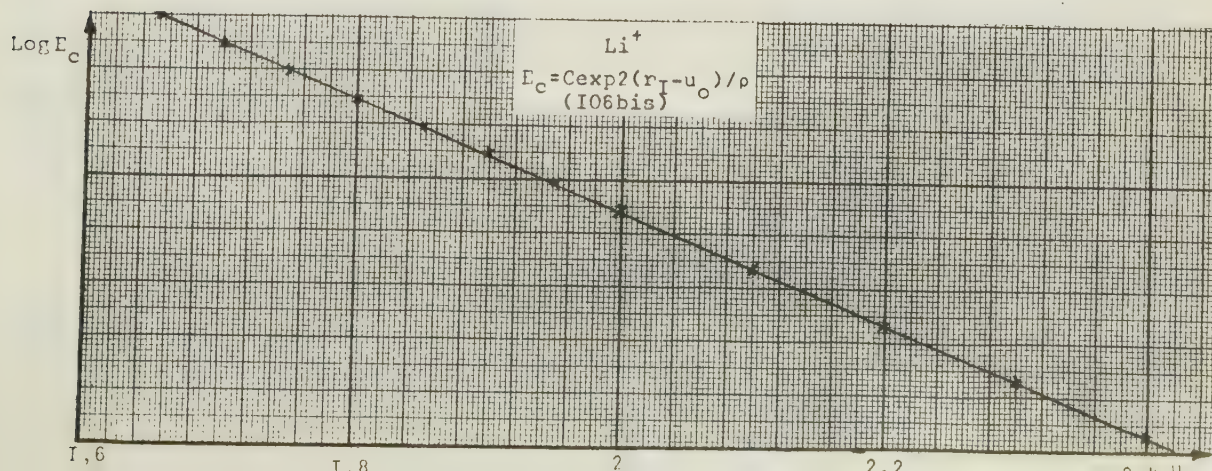
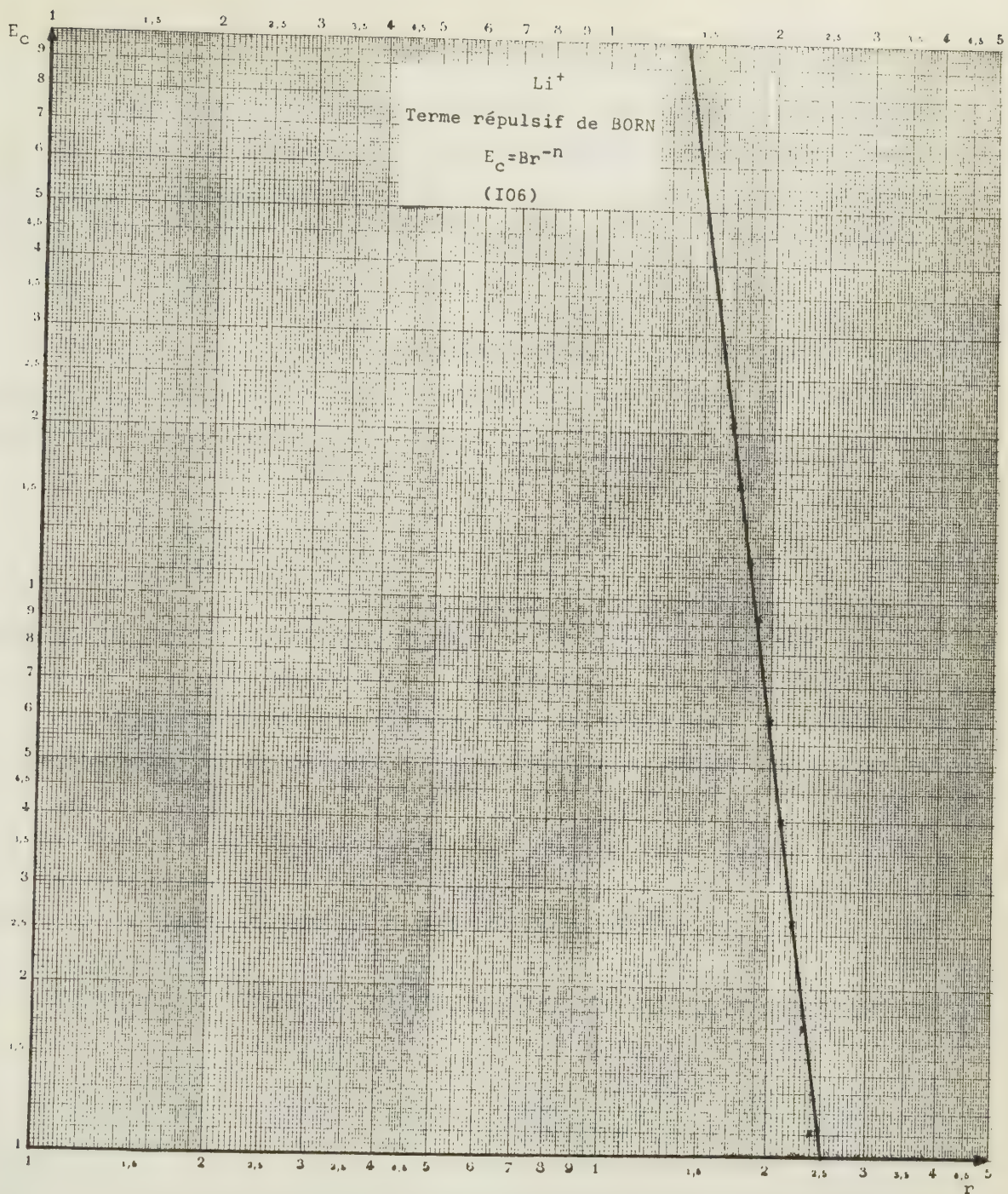
TABEAU (102)

Résultats définitifs correspondant au minimum de l'énergie : pour u_0 donné, valeur de t , acuité de coupure ; z : coefficient écran électrostatique moyen, E_c : énergie de compression (unité 10^{-13} ergs).

u_0	t	z	E_c
∞		2,6875	0
2,4	0,126	2,690	1,107
2,3	0,129	2,6905	1,715
2,2	0,1315	2,6925	2,645
2,1	0,135	2,693	4,053
2,0	0,140	2,695	6,170
1,95	0,142	2,696	7,592
1,90	0,145	2,6965	9,324
1,85	0,148	2,697	11,427
1,80	0,152	2,696	13,972
1,75	0,157	2,694	17,041
1,70	0,1635	2,6915	20,720
1,65	0,174	2,684	25,100







Pour la valeur $u_0 = 1,6$ nous n'avons pas pu déterminer de minimum absolu et nous avons rassemblé dans le tableau (100) les valeurs de t , z et de l'énergie E . Le graphique (101) correspondant fait ressortir ces valeurs de l'énergie et nous en discuterons ultérieurement. Pour alléger le graphique, nous avons fait un choix parmi les valeurs de t .

Nous avons enfin extrait du tableau (99) les résultats définitifs (102) comportant, pour chaque position de la barrière de potentiel en u_0 , les valeurs correspondantes :

- de t acuité de coupure
- de z coefficient écran moyen
- de E_c énergie de compression

reportés dans les graphiques successifs (103) (104) (105).

La détermination du terme répulsif n de M. BORN se fait en échelle bilogarithmique (106) et nous pouvons alors écrire l'énergie de compression sous la forme (107) :

$$(107) \quad E_c = B r^{-n} \quad \text{avec} \quad n=7,77 \quad B=1,3 \cdot 10^{-10}$$

r est exprimé en unités atomiques, E_c est exprimé en ergs.

HUGGINS M.L. (³⁹) représente l'énergie de compression sous la forme :

$$E_c = C \exp 2(r_1 - u)/\rho$$

où r_1 est une constante de l'ion et ρ est pris égal à $0,345 \cdot 10^{-8}$ cm. Cette valeur est pratiquement la même pour tous les halogénures alcalins. La forme analytique de l'énergie est éprouvée sur les composés de sorte que l'on ne peut pas comparer les valeurs r_+ de HUGGINS avec la valeur r_1 obtenue dans le cas de Li^+ , par contre on peut comparer la valeur de $\rho = 0,345 \cdot 10^{-8}$ cm avec celle de l'ion Li^+ : elle est du même ordre de grandeur :

$$\rho = 0,255 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Le graphique (106 bis) montre la linéarité de l'énergie de compression en coordonnées logarithmiques.

B - Commentaires des résultats.

La seule approximation qui apparaît dans nos calculs est le choix de la fonction d'onde supposée, a priori, de la forme de SLATER et modifiée par la fonction de FERMI. Le paramètre z qui intervient dans cette fonction n'est cependant pas choisi de façon empirique mais déterminé par un calcul variationnel. Dans le cas de l'ion dans son état normal, nous retrouvons le résultat classique de ZENER (³⁰) et nous avons continué à traiter ce coefficient comme un paramètre lors de l'imposition d'une barrière de potentiel dépendant du paramètre t . La fonction d'onde de l'état perturbé dépend en définitive, pour chaque position u_0 de la barrière de potentiel, de deux paramètres que l'on détermine par le calcul variationnel et l'on peut penser qu'elle ne peut que mieux représenter la réalité.

Le fait marquant de nos résultats est la constance du paramètre z au cours de la déformation de l'ion. Ce paramètre, comme l'indique le graphique (104) ne varie finalement que de 2,6875 à un maximum valant 2,697, soit moins de 4 %. Lorsque la barrière de potentiel se trouve placée à une distance inférieure à $u_0 = 1,85$, on constate une décroissance assez rapide de la valeur du coefficient écran moyen z . Il semblerait que l'on puisse attribuer cette décroissance à la limite de validité du calcul variationnel. En effet en deçà de la valeur $u_0 = 1,65$ il n'est plus possible de trouver un minimum absolu pour l'énergie de l'ion Li^+ , comme l'indique le graphique (101). De plus on peut constater sur le tableau (102), en dernière colonne (ou sur le graphique 105) que l'énergie de compression de l'ion Li^+ est déjà considérable à partir de $u_0 = 1,8$. Cette quasi constance du coefficient écran moyen a déjà été remarquée par de nombreux auteurs ayant tenté d'améliorer les résultats d'un calcul variationnel par l'introduction de polynômes multipliant la fonction d'onde de SLATER, ceci surtout dans le cas de l'atome d'Helium. Parmi eux on peut citer ZENER, HARTREE, HYLLERAAS et l'on trouvera un exposé succinct dans l'ouvrage déjà cité de L. PAULING, p. 221 et suivantes (³⁵). Ce résultat confirme donc notre assertion de la première partie de ce travail à propos de l'adaptation du coefficient écran de la fonction d'onde de SLATER pour retrouver la polarisabilité de l'ion Li^+ en partant de la polarisabilité expérimentale de l'atome d'Hélium. Par des considérations énergétiques on ne peut que représenter le comportement de l'orbitale au voisinage du noyau et l'imposition d'une barrière de potentiel ne perturbe encore que la partie extérieure de l'orbitale. Le maximum de la probabilité de trouver l'électron dans le volume $d\tau$ s'obtient pour $u_0 = 1/z$ (relation 98) de sorte que les valeurs $u_0 = 1,7$ et plus sont relativement

importantes devant la valeur $1/z$ (voisin de 0,3). Les valeurs de t (tableau 102, 2ème colonne ou graphique 103) se révèlent très inférieures à celles obtenues dans le cas de l'Hydrogène. Nous remarquons que t ne dépasse pas la valeur 0,175 alors que dans le cas de l'Hydrogène il fallait accepter pour t des valeurs atteignant 0,84. Il ne faut cependant pas perdre de vue que le paramètre u_0 peut prendre des valeurs 1,7 dans le cas de Li^+ , alors que pour l'Hydrogène on ne pouvait descendre en-deçà de $u_0=3,4$ et si l'on se réfère au rayon conventionnel de l'atome, on constate que $u_0=3,4$ représente une barrière de potentiel à la distance 3,4 fois a_0 , tandis que $u_0=1,7$ ne représente que la distance 5 fois $1/z$. Il est donc normal de trouver des valeurs de t plus faibles. Par ailleurs t est le facteur influent de la dérivée (57) de la fonction de FERMI et nous l'avons dénommé : acuité de la coupure ; mais cette même dérivée montre que u_0 a également une certaine influence sur la manière de couper la fonction d'onde de l'état normal.

Nous nous trouvons limités dans le calcul variationnel par la valeur $u_0=1,65$ et nous avons indiqué pourquoi l'on ne pouvait dépasser cette valeur en rassemblant les divers résultats des calculs dans le graphique (101) obtenu pour $u_0=1,6$. Nous constatons sur ce graphique qu'il n'est plus possible de trouver un minimum absolu, en t et z , pour la valeur de l'énergie. On pouvait s'attendre à obtenir ce minimum pour $t=0,2$ et $z=2,66$ environ en extrapolant les graphiques (103) et (104) donnant les valeurs de t et de z en fonction de u_0 . Pourtant des valeurs de l'énergie beaucoup plus fortes (en valeur absolue) apparaissent quand on donne à z des valeurs de plus en plus faibles. Ceci inciterait à croire que les valeurs de z tendent vers celles utilisées dans la première partie pour retrouver la valeur expérimentale de la polarisabilité. On pourrait ainsi interpréter la divergence entre la valeur obtenue pour l'ion libre et la mesure expérimentale de la polarisabilité de l'ion, faite sur un échantillon cristallin. Dans cet état l'ion ne se trouve plus dans son état normal, mais entouré de tout le réseau cristallin voisin qu'on pourrait assimiler à une barrière de potentiel placée à la distance u_0 . Dans ce cas les valeurs prises par le paramètre t sont très importantes, bien supérieures à 0,5 et ne permettent pas de retrouver les valeurs expérimentales de la polarisabilité étudiée en troisième partie de notre travail.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas possible de désigner, pour $u_0=1,6$, les valeurs de t et z conduisant à un minimum absolu de l'énergie ; il semble que l'enveloppe des courbes $t=\text{constante}$ ne présente plus de minimum mais un point d'inflexion

à tangente horizontale, fait déjà remarqué à propos de l'étude de la déformation de l'atome d'Hydrogène quand on atteint la limite de validité du calcul variationnel.. Il reste enfin à examiner l'énergie de compression (graphique 105) et le terme répulsif n de M. BORN.

L'allure de cette courbe est bien celle d'une énergie de compression et les valeurs indiquées sont très vraisemblables. Nous avons déterminé la valeur de n (107) à l'aide du graphique (106) à l'échelle bilogarithmique et nous constatons que les résultats sont très bien alignés. Cette valeur $n=7,77$ paraît à priori très acceptable. On peut espérer retrouver à partir de ces données les valeurs des compressibilités expérimentales. Pour l'ion Li^+ on ne possède pas de renseignements mais dans le cas des composés tels que LiF et les autres composés ioniques, on détermine la valeur de l'exposant n à partir des valeurs expérimentales des compressibilités. On pourra consulter un exposé de la question dans l'ouvrage de J. BARRIOL "La constitution des molécules" p. 53 et suivantes (³⁶). Nous ne possédons pour l'instant encore aucun renseignement sur F^- analogue à celui sur Li^+ et nous nous proposons de traiter l'ion fluor ultérieurement avec la méthode de calcul mise au point lors du présent travail.

Nous allons tenter enfin d'aborder la discussion du rayon de l'ion Li^+ pour lequel il ne semble pas y avoir encore d'accord général jusqu'à présent.

Les rayons déterminés par des considérations de structure par les cristallographes, notamment celui indiqué par GOLDSCHMIDT pour Li^+ a pour valeur $r_0=0,78$ Angström. Ces valeurs sont obtenues par l'hypothèse du contact des ions de signe opposé dans les composés ioniques.

PAULING s'est basé sur une méthode semi-empirique (voir J. BARRIOL, p. 49 et suivantes (³⁶) pour un exposé de cette question) pour donner un ensemble cohérent de valeurs des rayons ioniques. C'est ainsi que pour Li^+ il indique la valeur $r_0=0,60$ Angström.

Nous avons également tenté de reprendre la méthode de PAULING avec des valeurs du coefficient écran obtenues à partir des valeurs expérimentales des polarisabilités (³⁷) comme nous l'indiquons en première partie du présent travail. Nous avons ainsi trouvé la valeur $r_0=0,75$ Angström.

Il nous est enfin fourni un résultat expérimental par J. KRUG et ses collaborateurs (³⁸) à propos de LiF. Ces auteurs déterminent la répartition électronique dans le cristal aux environs des ions et constatent que la symétrie sphérique n'est pas tout-à-fait réalisée. Il apparaît que d'autres forces que les forces centrales existent dans ce cristal, ce qui explique notamment que les constantes élastiques c_{12} et c_{44} ne sont pas égales. L'analyse de FOURIER fournit alors la répartition des charges électroniques et le minimum de densité électronique entre les ions Li^+ et F^- .

L'interprétation de ce diagramme présente un certain caractère arbitraire. Il faut en particulier supposer que les deux ions sont en contact et considérer que la limite de l'ion correspond à la surface de densité électronique minimum. La valeur obtenue dans ces conditions est $r_0 = 0,92 \text{ \AA}$ correspondant à $u_0 = 1,74$. Les valeurs de GOLDSCHMIDT apparaissent ainsi beaucoup trop faibles. Nos calculs tendent à confirmer ce résultat car un confinement de l'ion correspondant aux rayons de GOLDSCHMIDT et PAULING conduirait à une énergie de compression beaucoup trop élevée.

Ajoutons enfin qu'il n'a pas été possible de simplifier le calcul de l'énergie par l'introduction d'approximations convenables. Nous avons essayé de négliger toutes les variations des termes dans l'expression (87) de l'énergie de manière à pouvoir isoler l'énergie de compression de l'ion de l'énergie totale et obtenir la forme analogue à (56) :

$$E_c = \frac{k}{2} \frac{I_2'(z)}{I_2(z)}$$

Sous cette forme la précision exigée est beaucoup moindre et, de plus, les calculs sont bien moins longs et nous espérons atteindre au moins l'ordre de grandeur des résultats. En fait il suffit de consulter l'expression (87) de l'énergie pour concevoir qu'on ne peut pas donner de suite à cette approximation. Nous indiquerons, à titre de comparaison, que le minimum d'énergie existait pour des valeurs allant jusqu'à $u_0 = 1,3$ pour $z = 2,7$ et $u_0 = 1,5$ pour $z = 2,55$. Pour $u_0 = 2$ nous obtenions $E_c = 2 \cdot 10^{-13}$ ergs avec $z = 2,7$ et $E_c = 2,8 \cdot 10^{-13}$ ergs pour $z = 2,55$. Ces valeurs ne sont pas du tout comparables à celles du tableau (102) soit $E_c = 6,170 \cdot 10^{-13}$ ergs.

Enfin, nous avons voulu simplifier moins grossièrement le problème en négligeant la fonction de FERMI dans la fonction d'onde de la relation (90). De cette manière le potentiel électrique (91) était une fonction analytique et les intégrales

doubles disparaissent complètement de l'énergie d'interaction E' (94) et de fait également dans l'expression de E (87). Là encore les résultats n'étaient pas cohérents et en définitive le calcul a été mené sans aucune approximation.

TROISIEME PARTIE

VARIATION DES POLARISABILITES

INTRODUCTION -

La première partie de ce travail concernait le calcul des polarisabilités des ions et des atomes dans leur état normal. L'ion Lithium Li^+ se trouve dans cet état en l'absence de contrainte extérieure, c'est-à-dire s'il est éloigné de toute charge électronique ou protonique provenant d'un ion voisin. Dans l'état normal on peut le soumettre à un champ électrique $\vec{f}$ et calculer sa polarisabilité comme nous l'avons fait dans la première partie de ce travail. Mais il est certain que ceci est trop simpliste car l'ion Lithium libre n'existe pratiquement pas et se trouve toujours entouré d'autres ions et en particulier quand on mesure les polarisabilités de l'ion inséré dans un réseau cristallin.

L'entourage de l'ion agit sur celui-ci et le déforme. C'est cette déformation due à la répulsion des couches électroniques dans le cas des composés ioniques, que nous traduisons par une barrière de potentiel telle qu'elle a été étudiée dans la deuxième partie de ce travail. Il suffit alors d'appliquer au cristal un champ électrique pour définir la polarisabilité de l'ion Li^+ et il est certain que cette polarisabilité n'est pas la même que celle de l'ion libre. Bien plus l'ampleur de la déformation varie avec la nature des ions voisins et avec leur emplacement et la polarisabilité en subit les conséquences. C'est cette variation de la polarisabilité avec la nature de son entourage que nous évaluons théoriquement en représentant cette influence par une barrière de potentiel d'implantation variable.

I - BASES DE LA METHODE -

La fonction d'onde de l'état comprimé est celle de la deuxième partie (85). Les mêmes considérations que celles de la première partie restent valables et nous choisissons, pour l'état perturbé par le champ électrique extérieur $\vec{f}$ une fonction d'onde du type (7, I). Des calculs identiques conduisent à la relation (14) que nous

explicitons :

$$(108) \quad \alpha = \frac{8a_0^3}{9} \left[\frac{\int_0^\infty u^4 \exp(-2zu) F^2 du}{\int_0^\infty u^2 \exp(-2zu) F^2 du} \right]^2$$

II - METHODE DE CALCUL NUMERIQUE -

La méthode de Gauss s'applique sans difficulté pour l'intégration numérique ; l'intégrale $I_2(z)$ du dénominateur de la polarisabilité provenant de la normation de la fonction d'onde de l'ion comprimé est déjà connue, seule l'intégrale $I_4(z)$ du numérateur est nouvelle, mais nous avons calculé les deux intégrales à la fois, car elles sont de nature voisine et le temps de calcul est très court.

III - RESULTATS ET COMMENTAIRES -

a) Exposé des résultats.

Pour chaque position u_0 de la barrière de potentiel nous avons déterminé dans la deuxième partie les valeurs des paramètres t et z par une méthode variationnelle. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (102). En fait nous ne nous sommes pas contentés de calculer la polarisabilité pour chaque valeur de u_0 en donnant à t et z les valeurs du tableau (102), mais nous avons aussi choisi des valeurs voisines pour en connaître l'influence sur la polarisabilité.

Une légère imprécision règne inévitablement sur les valeurs de t et z déterminées dans la deuxième partie et de faibles fluctuations autour des valeurs indiquées dans le tableau (102) entraînent des valeurs assez différentes pour la polarisabilité. Le tableau (109) contient tous les résultats obtenus à partir de diverses valeurs de t et z et met en évidence l'influence des fluctuations de t et z sur la polarisabilité. Ne sont retenues définitivement que les valeurs du tableau (110) représentées par le graphique (111).

TABLEAU 109

Résultats généraux de la polarisabilité α (unité 10^{-24} cm^3) en fonction de u_0 (position de la barrière de potentiel en unités atomiques) de t , acuité de la coupure effectuée sur la fonction d'onde de l'état normal, et de z , coefficient écran électrostatique.

u_0	t	z	α	u_0	t	z	α
50	0,1	2,6870	0,0227164	1,9	0,14	2,6985	0,0203676
50	0,1	2,6875	0,0226995	1,9	0,15	2,6955	0,0203326
50	0,2	2,6875	0,0226995				
16	0,05	2,6875	0,0226995	1,85	0,147	2,698	0,0199811
3	0,11	2,6875	0,0226674	1,85	0,148	2,697	0,0199940
3	0,12	2,6875	0,0226643	1,8	0,155	2,6905	0,0196933
3	0,13	2,6875	0,0226607	1,8	0,155	2,6945	0,0195944
				1,8	0,155	2,6975	0,0195207
2,4	0,126	2,691	0,0222292	1,8	0,150	2,6955	0,0196405
2,4	0,126	2,690	0,0222613	1,8	0,155	2,6955	0,0195699
2,4	0,124	2,689	0,0222989	1,8	0,150	2,6965	0,0196158
2,4	0,126	2,689	0,0222934	1,8	0,155	2,6965	0,0195453
2,4	0,128	2,689	0,0222878				
2,2	0,1320	2,692	0,0218133	1,75	0,157	2,695	0,0191360
2,2	0,1315	2,692	0,0218159	1,75	0,157	2,694	0,0191596
2,2	0,1315	2,6925	0,0218006	1,75	0,157	2,693	0,0191832
2,2	0,1315	2,693	0,0217853	1,75	0,158	2,694	0,0191442
2,2	0,1320	2,693	0,0217827	1,75	0,156	2,694	0,0191750
2	0,120	2,695	0,0211522	1,70	0,161	2,691	0,0186974
2	0,130	2,695	0,0210703	1,70	0,163	2,691	0,0186642
2	0,140	2,695	0,0209824	1,70	0,165	2,691	0,0186310
2	0,147	2,695	0,0209174	1,70	0,163	2,694	0,0185969
				1,70	0,163	2,689	0,0187092
1,95	0,142	2,695	0,0207184	1,65	0,172	2,684	0,0181362
1,95	0,140	2,696	0,0207113	1,65	0,174	2,684	0,0181010
1,95	0,141	2,696	0,0207011	1,65	0,173	2,683	0,0181399
1,95	0,142	2,696	0,0206909	1,65	0,173	2,684	0,0181186
1,95	0,143	2,696	0,0206807	1,65	0,173	2,685	0,0180973
1,95	0,142	2,697	0,0206635				

TABLEAU 110

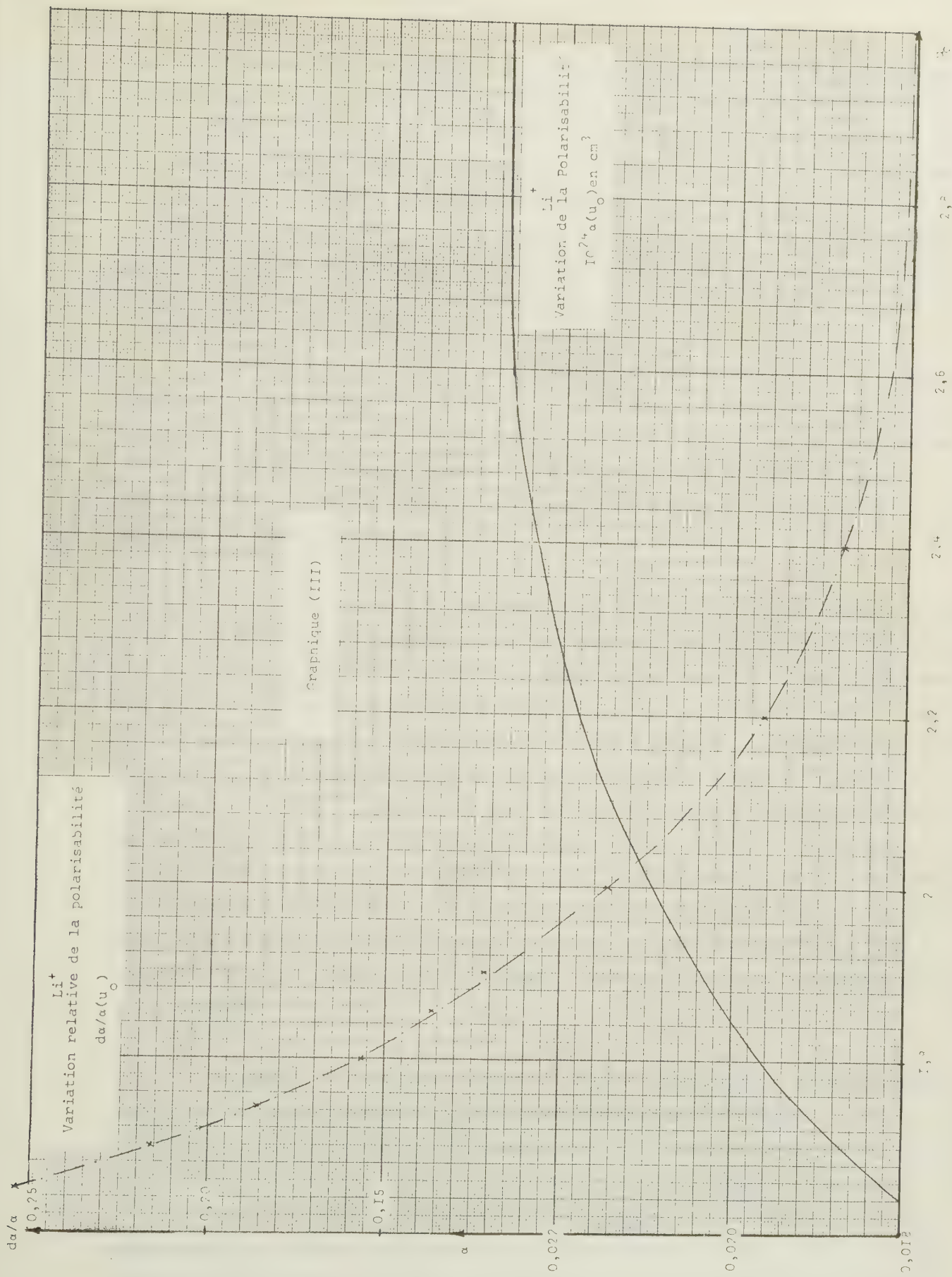
Variation de la polarisabilité α en fonction de la déformation de l'ion Li^+ figurée par une barrière de potentiel placée à la distance u_0 (unités atomiques).

u_0	$10^{24} \alpha \text{ en cm}^3$	$-d\alpha/\alpha$
∞	0,02270	0
50	0,02270	0
16	0,02270	0
3	0,022665	0,0015
2,4	0,02226	0,0197
2,2	0,02180	0,0413
2	0,02091	0,0855
1,95	0,02069	0,0971
1,9	0,02033	0,1215
1,85	0,019995	0,1355
1,8	0,019625	0,1565
1,75	0,01915	0,1855
1,7	0,01866	0,216
1,65	0,0181	0,254

b) Discussion des résultats.

L'examen des résultats du tableau (109) montre que lorsque u_0 est grand la valeur de t n'a pratiquement pas d'influence sur la polarisabilité. Seule la valeur du coefficient écran z est influent, comme on devait s'y attendre puisqu'il intervient par sa puissance quatrième au dénominateur (voir relations 18). L'exigence sur la précision de t croît quand on rapproche la barrière de potentiel, ce qui est normal pour une méthode variationnelle.

Une remarque importante concerne le sens de variation de la polarisabilité quand u_0 décroît. Nous savons que le coefficient écran intervient au dénominateur de l'expression de la polarisabilité. Or ce coefficient augmente comme l'indique le graphique (104), passe par un maximum et décroît ensuite ; le sens de variation de la polarisabilité est toujours le même : elle diminue comme prévu. C'est donc que le paramètre t a une influence de plus en plus marquante.



Rappelons que ce paramètre t représente l'acuité de coupure effectuée sur la fonction d'onde, c'est-à-dire la rapidité avec laquelle la fonction d'onde tend vers rézo à la distance u_0 et régit ainsi le comportement de l'orbitale dans sa partie extérieure ; il est donc normal que son influence soit marquante pour la polarisabilité. Nous avons déjà indiqué que probablement la partie la plus extérieure de l'ion était davantage déformée lors de l'application du champ électrique $\vec{f}$ et que le coefficient écran, déterminé par des considérations énergétiques ne pouvait pas conduire à la valeur exacte de la polarisabilité.

Nous aboutissons donc à la conclusion que le paramètre z , écran électrostatique, ne varie pratiquement pas lors de la déformation de l'ion ; il représente le comportement interne de l'ion comme nous l'avons déjà indiqué dans la première partie. Le paramètre t , au contraire, agit sur la partie plus éloignée du noyau : la fonction d'onde se trouve surtout modifiée au voisinage de u_0 , c'est-à-dire par l'application du champ électrique imposé.

Nous avons utilisé la première approximation de la fonction d'onde du type (7, I) pour étudier les variations de la polarisabilité en fonction de la déformation due au voisinage. Comme dans la première partie de ce travail, on pouvait se proposer d'étudier ces mêmes variations à l'aide des diverses fonctions d'onde de type (7, II) ou (7, III). Nous y avons renoncé non pas à cause de la complexité croissante des calculs, qui restent encore très abordables puisqu'il suffit de calculer des intégrales du type $\overline{x^{2n}}$, ce qui est possible par la méthode d'intégration numérique de Gauss, même si l'on introduit la fonction de FERMI dans la fonction d'onde de l'ion déformé. Nous avons pensé que les améliorations que l'on pouvait en attendre n'étaient que du second ordre puisqu'il s'agissait déjà de variations de la polarisabilité et nous avons vu que les approximations successives à l'aide des fonctions d'onde du type (7) étaient très rapidement convergentes lors de l'étude de la première partie de ce travail.

Néanmoins il faut faire ressortir un point essentiel de cette discussion : nous avons été amené à adapter le coefficient écran électrostatique de l'ion Li^+ , dans la première partie, à la valeur expérimentale de la polarisabilité de l'Hélium. Lors de la déformation de l'ion nous avons constaté que ce coefficient écran variait très peu (graphique 104) et ne pouvait en aucun cas prendre les valeurs égales à $z=2,56$ conduisant à des valeurs acceptables pour la polarisabilité (19), (34). De plus la polarisabilité diminue (graphique 111) au cours de la compression, ce qui semble nor-

mal du fait que le nuage électronique est de plus en plus confiné et résiste davantage à la déformation imposée par le champ électrique extérieur.

Il est donc préférable d'indiquer les variations relatives de la polarisabilité obtenues dans cette troisième partie et nous pouvons alors revenir sur les valeurs indiquées à la dernière ligne du tableau (52). Les variations de la polarisabilité en fonction de u_0 se déduisent de la valeur $0,0287 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ à l'aide des variations relatives calculées dans la troisième partie.

CONCLUSIONS GENERALES

L'idée générale de ce travail a été la détermination de la polarisabilité des ions constitutifs des halogénures alcalins. La détermination expérimentale de ces grandeurs présente une indétermination susceptible seulement d'être levée par des considérations théoriques.

La première partie est consacrée à l'étude des ions libres. Une série de valeurs théoriques de la polarisabilité est donnée pour les ions ayant même configuration électronique que les gaz rares : Hélium, Néon, Argon. Nous mettons en oeuvre une méthode variationnelle utilisant une fonction d'onde construite à partir de la fonction d'onde de l'état normal donnée par SLATER, multipliée par une combinaison linéaire des sommes de puissances impaires des coordonnées des électrons. Le calcul a l'avantage de s'effectuer sans avoir à expliciter l'hamiltonien et l'on tient compte implicitement des interactions électroniques de la même manière dans l'état perturbé que dans l'état fondamental. Nous sommes ainsi amenés à proposer de nouvelles valeurs du coefficient écran de SLATER pour obtenir des polarisabilités que nous avons confrontées avec les valeurs tant expérimentales que théoriques de la littérature. On peut prévoir qu'une fonction d'onde mieux adaptée à l'état fondamental fournirait encore un meilleur résultat au prix de calculs probablement plus complexes.

Une seconde partie a été consacrée à l'étude des modifications de la polarisabilité lorsque l'ion n'est plus libre mais inséré dans le réseau cristallin. Le problème est beaucoup plus complexe et nous l'avons abordé en introduisant la fonction de FERMI dans la nouvelle fonction d'onde pour définir une limite précise du nuage électronique de l'ion. Du point de vue pratique, cela revient à imposer une barrière de potentiel dont la position dépend de la nature du voisinage. Cette manière de procéder présente l'avantage d'avoir des fonctions indéfiniment dérivables à l'endroit de la coupure. L'acuité de coupure figurée par un paramètre de la fonction de FERMI est obtenue par une méthode variationnelle de même que le coefficient écran considéré comme paramètre de la fonction d'onde de l'état normal. Ils varient tous deux avec la position de la barrière de potentiel. Les calculs sont beaucoup plus délicats et nous avons évité l'introduction des deux paramètres à la fois en testant la méthode sur l'atome d'Hydrogène pour lequel il n'y a pas d'interaction entre électrons. Ensuite

nous avons examiné l'ion Li^+ . Même dans ces cas simples nous avons dû avoir recours au calcul automatique.

Il ressort de cette étude que l'écran électrostatique varie très peu sous l'influence de la barrière de potentiel et que l'acuité de coupure quoique de plus en plus estompée au fur et à mesure qu'on rapproche la barrière de potentiel reste dans les limites acceptables. La perturbation du nuage électronique augmentant quand on approche de plus en plus la barrière de potentiel, on finit par atteindre les limites de la méthode variationnelle : on ne peut plus rendre l'énergie extrême par le choix des paramètres. Cette limite se situe dans le cas de Li^+ à une distance voisine de $0,9 \text{ \AA}$ et semble indiquer que le rayon ionique est de cet ordre de grandeur plutôt que la valeur $0,6 \text{ \AA}$ admise par certains auteurs

Une confirmation supplémentaire provient du calcul de l'énergie de compression de l'ion que l'on peut représenter par une forme analytique du type de M. BORN avec un exposant égal à 7,7 en accord avec les valeurs habituelles. On retrouve pour la valeur de l'énergie de compression l'ordre de grandeur que l'on a coutume d'indiquer et elle croît très vite avec le rapprochement de la barrière de potentiel.

Une troisième partie concerne enfin les variations de la polarisabilité lors de la déformation de l'ion Li^+ . Nous retenons les principes de la première partie pour ce calcul en introduisant dans la fonction d'onde de l'état déformé la fonction de FERMI avec les valeurs des paramètres déterminées au cours de l'étude de la seconde partie de ce travail. La diminution de la polarisabilité au cours de la déformation de l'ion Li^+ constitue un ensemble de valeurs très cohérentes indiquant une homogénéité pour l'ensemble de ce travail. En effet nous avons pu constater qu'un faible écart, à partir des valeurs retenues pour les paramètres, provoque une variation de polarisabilité inacceptable. Nous pouvons ainsi conclure que le fait qu'aucun résultat n'est en contradiction avec l'expérience consacre ainsi la validité de notre méthode originale de calcul.

ANNEXES

Calcul de $\int \bar{\psi} H_0 \psi d\tau$ dans l'équation (9).

Nous prenons

$$\psi = (A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n X^{2n-1}) \psi_0$$

d'où :

$$\begin{aligned} \int \bar{\psi} H_0 \psi d\tau &= \int (A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n X^{2n-1}) \bar{\psi}_0 H_0 (A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p X^{2p-1}) \psi_0 d\tau \\ &= A_0 \int \bar{\psi}_0 H_0 (A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p X^{2p-1}) \psi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int X^{2n-1} \bar{\psi}_0 H_0 (A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p X^{2p-1}) \psi_0 d\tau \end{aligned}$$

Or, BARRIOL et J. REGNIER (I) ont démontré la relation suivante (formule 5)

$$H_0 X^n = X^n H_0 - k(n X^{n-1} D + \frac{vn(n-1)}{2} X^{n-2})$$

avec

$$k = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} = a_0 e^2$$

d'où :

$$\begin{aligned} \int \bar{\psi} H_0 \psi d\tau &= A_0^2 \int \bar{\psi}_0 E_0 \psi_0 d\tau + A_0 \sum_p A_p \int \bar{\psi}_0 (X^{2p-1} H_0 - k(2p-1) X^{2p-2} D + \frac{kv}{2} (2p-1)(2p-2) X^{2p-3}) \psi_0 d\tau \\ &+ A_0 \sum_n A_n \int X^{2n-1} \bar{\psi}_0 E_0 \psi_0 d\tau + \sum_n A_n A_p \int X^{2n-1} \bar{\psi}_0 (X^{2p-1} H_0 - k(2p-1) X^{2p-2} D + \frac{kv}{2} (2p-1)(2p-2) X^{2p-3}) \psi_0 d\tau \end{aligned}$$

D'autre part :

$$\int X^n \bar{\psi}_0 D \psi_0 d\tau = 1/2 \int X^n D \psi_0^2 d\tau = 1/2 \int D(X^n \psi_0^2) d\tau - \frac{n}{2} \int X^{n-1} \psi_0^2 D X d\tau = -\frac{n}{2} \int X^{n-1} \psi_0^2 X D d\tau - \frac{nv}{2} \int X^{n-1} \psi_0^2 d\tau$$

car $DX = XD + v$ (voir (I) formule (3))

d'où :

$$\int X^n \bar{\psi}_0 D \psi_0 d\tau = -\frac{nv}{2} \overline{X^{n-1}}$$

c'est ainsi que :

$$\int \bar{\psi} H_0 \psi d\tau = E_0 + \frac{kv}{2} \sum (2n-1)(2p-1) A_n A_p \overline{X^{2(n+p-2)}}$$

en tenant compte du fait que ψ est normée.

A N N E X E II

$$\begin{aligned} \int x_r^n x_s^p \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x_s} d\tau &= 1/2 \int x_r^n x_s^p \frac{\partial}{\partial x_s} \psi_0^2 d\tau = 1/2 \int \frac{\partial}{\partial x_s} (x_r^n x_s^p \psi_0^2) d\tau - \frac{p}{2} \int x_r^n x_s^{p-1} \psi_0^2 d\tau \\ &= - \frac{p}{2} \overline{x_r^n x_s^{p-1}} \end{aligned}$$

La première intégrale est en effet nulle à cause des limites d'intégration

$$H_0 \sum_{s=1}^v x_s^n = \sum_{s=1}^v H_0 x_s^n = \sum_{s=1}^v \left\{ x_s^n H_0 - k(n x_s^{n-1} \frac{\partial}{\partial x_s} + \frac{n(n-1)}{2} x_s^{n-2} \right\}$$

en effet :

$$H_0 x^n = x^n H_0 - k(n x^{n-1} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{n(n-1)}{2} x^{n-2})$$

cette formule se déduisant de celle de J. BARRIOL et J. REGNIER ⁽¹⁾ en faisant $v=1$ (formule 5).

ANNEXE III

Energie de l'atome d'Hydrogene comprime.

$$\text{Nous rappelons que } H_0 = - \frac{a_0 e^2}{2} \Delta + V$$

$$\text{que } V = \frac{e^2}{r}$$

$$\text{que } \Delta (F\psi_0) = F\Delta\psi_0 + 2 F' \psi_0' + \psi_0'' + \frac{r}{2} F' \psi_0'$$

$$\text{que l'on a pose } k = a_0 e^2$$

La condition de normation de la fonction d'onde $\psi = CF\psi_0$ s'écrit :

$$4\pi C^2 \int_0^\infty F^2 \exp(-2r) r^2 dr = 1$$

tandis que l'énergie devient :

$$E = 4\pi C^2 \int_0^\infty F\psi_0 H_0 F\psi_0 r^2 dr$$

Nous utilisons les propriétés du Laplacien rappelées ci-dessus. Effectuons une intégration par parties à propos du terme en $r^2 F' \psi_0' \psi_0'$ dont la partie intégrée est nulle et tenons compte de l'équation des ondes pour l'atome libre (1) d'où :

$$E - E_0 = 4\pi C^2 k \int_0^\infty r^2 F' \psi_0' \psi_0' dr$$

A l'aide de la condition de normation ci-dessus, nous obtenons la relation

(56) :

$$E - E_0 = E_C = k \frac{I_1}{I_2}$$

ANNEXE IV

Méthode de calcul de l'intégrale figurant au numérateur de l'énergie de compression (I_2') par un développement en série de TAYLOR au voisinage de $u = u_0$.

L'origine en est un calcul usuel de la théorie électronique des métaux mais elle s'est avérée impossible numériquement. Nous n'insistons donc que sur les raisons qui nous l'ont inspirée et celles qui nous l'ont fait abandonner.

Il nous a semblé qu'il était possible d'atténuer la difficulté du terme en F'^2 (57) dans l'intégrale I_2' (56). L'examen du graphe de F montre en effet que F'^2 n'est important qu'au voisinage de $u = u_0$ et nous avons voulu exploiter un développement en série de Taylor de la fonction $g(u)$ définie par la relation :

$$F'^2 u^2 \psi_0^2 = F' g(u)$$

de manière à ne plus avoir le carré de F' . Il restait alors à faire une intégration terme à terme du développement et d'en étudier la convergence. C'est ainsi que :

$$\begin{aligned} g(u) &= g(u_0) + (u-u_0) g'(u_0) + \dots \\ \text{avec} \quad g(u_0) &= -\frac{u_0^2}{4t} \psi_0(u_0) \\ g'(u_0) &= 2u_0 F'(u_0) \psi_0^2(u_0) + u_0^2 F''(u_0) \psi_0^2(u_0) + 2u_0^2 F'(u_0) \psi_0(u_0) \psi_0'(u_0) \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

La théorie électronique des métaux se contente de ne retenir aucun terme au-delà du second ordre, mais tout espoir d'une telle simplification doit être abandonné ici, pour la raison que dans l'expression de $g(u)$ figurent encore des termes en $F'(u)$.

$$\text{En posant} \quad L_n(u_0) = \int_0^\infty (u-u_0)^n F'(u) du$$

$$\text{on peut écrire :} \quad I_2' = \int_0^\infty F'(u) \int_0^\infty \frac{(u-u_0)^n}{n!} g^{(n)}(u_0) du = \int_0^\infty \frac{g^{(n)}(u_0)}{n!} L_n(u_0)$$

Remarquons que la fonction d'onde ne figure pas dans l'expression de $L_n(u_0)$; ce fait eut été très intéressant pour un développement ultérieur de la méthode.

Nous passons rapidement sur le fait que pour $t=0$, $L_{2p+1} = 0$ pour des raisons de symétrie et retenons l'expression de L_{2p} donnée par les tables d'intégrales ⁽³³⁾, en opérant le changement de variable $v = \frac{u-u_0}{t}$:

$$L_{2p}(u_0) = t^{2p} \int_{-u_0/t}^{\infty} \frac{v^{2p} \exp v}{(1+\exp v)^2} dv$$

Nous avons :

$$\int_0^{\infty} \frac{v^{2p} \exp v}{(1+\exp v)^2} dv = (-1)^{p-1} (2^{2p-1} - 1) \pi^{2p} |B_{2p}|$$

A l'aide d'une majoration pour les nombres de Bernouilli ⁽³¹⁾

$$|B_{2p}| < 4 \frac{(2p)!}{(2\pi)^{2p}}$$

nous obtenons :

$$\frac{L_{2p}(u_0)}{(2p)!} < 2t^{2p}$$

Il reste à examiner l'influence des dérivées de $g(u)$. Le calcul effectif montre que la dérivation de la fonction de Fermi $F(u)$ fait apparaître des termes en t^{-2p} après $2p$ dérivationssuccessives ; (on pourra se reporter à la relation (57) indiquant F') on obtient ainsi une série dont un majorant est 2 :

$$\frac{g^{(2p)}(u_0)}{(2p)!} L_{2p}(u_0) < 2$$

Nous avons effectué le calcul numérique des premiers termes pour lesquels les intégrales L_{2p} sont déterminées chaque fois que l'on change une valeur de u_0 ou de t . On constate en effet que la borne inférieure de L_{2p} a pour expression $-u_0/t$. Les tables d'intégrales ne nous donnent que les valeurs limites quand $t = 0$ et à l'aide des expressions numériques des nombres de Bernouilli ⁽³¹⁾ ou ⁽³²⁾ on peut prévoir la valeur du terme général de la série ne faisant pas intervenir la fonction d'onde, soit :

$$A_{2p} = \frac{1}{(2p)!} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v^{2p} \exp v}{(1+\exp v)^2} dv$$

La fonction d'onde intervient en effet à propos de $g(u)$ et de ses dérivées successives. Nous prévoyons ainsi :

$A_0 = 1$	$A_8 = 1,99248$
$A_2 = 1,64493$	$A_{10} = 1,99810$
$A_4 = 1,89406$	$A_{12} = 1,99954$
$A_6 = 1,97112$	$A_{14} = 1,99990$

Ces valeurs ont été retrouvées numériquement lors du calcul des intégrales $L_{2p}(u_0)$ avec des valeurs de t voisines de 10^{-6} .

Si donc la complication du terme en F'^2 est scindée en deux parts, l'une contenue dans la fonction $g(u)$ et l'autre dans l'intégrale $L_{2p}(u_0)$ dont les valeurs numériques sont calculables sur machine I.B.M. par la méthode de Gauss, une difficulté majeure subsiste du fait que la série numérique est alternée et que ses termes ne tendent pas vers zéro. Dans la théorie de la conductibilité électrique des métaux, au contraire, cet inconvénient est éliminé grâce au terme en $\dot{F}'$ au lieu de F'^2 .

Intégration numérique par la méthode de Gauss.

La plupart des intégrales rencontrées au cours de la deuxième partie se présentent sous la forme :

$$I = \int_0^{\infty} i(u) du$$

où $i(u)$ est une fonction analytique rendue régulière par des développements mathématiques. Notamment la présence d'une fonction du type Dirac est éliminée par un choix judicieux du développement limité.

La première difficulté apparaît dans la borne supérieure qu'il faut remplacer par une valeur finie B . Or l'examen de la fonction $i(u)$ montre toujours la présence de fonctions exponentielles très rapidement décroissantes. Le choix de la valeur qu'il faut attribuer à B est ainsi beaucoup simplifié et s'adapte très bien à la méthode de Gauss. Nous indiquons dans la suite la manière pratique d'opérer.

On ramène l'intervalle $0, B$ à l'intervalle canonique $-1, +1$ par un changement de variable $u = \frac{B}{2} x + \frac{B}{2}$ et l'on approche la fonction $i(x)$ par un polynôme de LEGENDRE $H(x)$ de degré $n+1$ pour une méthode de Gauss dite d'ordre n . Ce polynôme coïncide avec la fonction $i(x)$ en $n+1$ points d'abscisse x_j choisis une fois pour toutes de manière que l'approximation soit optimum et l'on associe à chaque valeur x_j une constante H_j de sorte que :

$$I = \frac{B}{2} \sum_{j=1}^{n+1} H_j i(x_j)$$

Ce choix est possible du fait qu'on s'est ramené à l'intervalle canonique $-1, +1$ et pour plus de détails on pourra se reporter aux ouvrages spécialisés ⁽³²⁾ et ⁽³⁴⁾.

L'équipe du Centre de Calcul Automatique de Nancy ayant effectué la détermination de x_j et H_j jusqu'à l'ordre $n = 16$, nous avons eu une grande latitude dans le choix de l'ordre de la méthode de Gauss. Ajoutons encore la possibilité offerte par le partage de l'intervalle $0, B$ en sous intervalles quand l'étendue de la fonction

$i(u)$ s'avère incompatible avec la précision demandée pour I et compte-tenu de la limite $n=16$. Néanmoins il faut remarquer qu'une erreur, faible certes, s'introduit dans I du fait que les tangentes aux polynômes de LEGENDRE aux points de raccordement des sous-intervalles ne coïncident plus. Le partage en sous-intervalles devient également nécessaire quand la fonction $i(x)$ varie rapidement. Ce fut le cas pour l'intégrale I_2' (56) quand t était voisin de zéro, mais malgré le partage en sous-intervalles dans la région $u \neq u_0$, le résultat n'était pas satisfaisant et nous avons dû passer par un développement limité. Dans presque tous les cas nous avons pu nous limiter à un seul intervalle $0, B$, le temps de calcul augmentant avec le nombre de sous-intervalles, facteur matériel non négligeable.

Organisation pratique du calcul :

Un essai préliminaire consiste à choisir la borne supérieure B suffisamment grande et $n=16$ de manière à se faire une idée du graphe de la fonction $i(x)$ et de constater que les derniers termes en $H_i(x)$ n'ont aucune contribution à l'intégrale I . Ceci permet un choix facile de B .

Un deuxième essai consiste à calculer I par une méthode de Gauss d'ordre n , $n+1$, $n+2$ et au-delà s'il le faut, la valeur de B étant alors déterminée et de comparer les valeurs I_n , I_{n+1} , I_{n+2} ainsi obtenues et de choisir la meilleure valeur de n , c'est-à-dire celle qui donne la précision voulue compatible avec un temps de calcul acceptable.

Très souvent un grand nombre d'intégrales du même type et de même étendue augmentent le rendement de cette méthode et on peut se contenter de vérifier dans les cas limites qu'une méthode d'ordre une unité plus élevée que celle choisie confirme encore la précision désirée.

Donnons un exemple concret à l'aide de l'intégrale M_0 (64) dont l'intégration élémentaire est possible et donne : $M_0 = \frac{1}{6} = 0,1666666667$.

Ordre n de la méthode de Gauss.	Valeur de l'intégrale M_0	Borne supérieure B d'intégration.
n = 4	0,16972142	12
4	0,16497466	8
5	0,16649515	8
6	0,16676343	8
7	0,16667318	8
8	0,16666185	8
9	0,16666632	8
10	0,16666668	8
11	0,16666648	8
12	0,16666649	8
13	0,16666647	8
14	0,16666648	8
16	0,16666646	8
16	0,16666661	12

Un autre exemple est tiré du calcul de l'énergie de l'ion Li^+ . Nous donnons les valeurs des intégrales I_1 (88), I_2 à un facteur constant près, ainsi que celle de l'énergie de Li^+ dans son état normal : E_0 (87). Dans cet exemple les valeurs choisies étaient : $u_0=16$, $z=2,6875$ et $t=0,05$:

n de Gauss	I_2	I_1	$E_0 \cdot 10^{13} \text{ cgs}$
3	0,29038641	0,91140483	- 3130,8349
4	0,23852711	0,78775493	- 3271,7315
5	0,24433185	0,71773613	- 3243,0454
6	0,25357888	0,69702672	- 3186,1786
7	0,25680904	0,69293222	- 3157,4328
8	0,25747821	0,69233915	- 3149,0043
9	0,25757551	0,69227166	- 3147,8482
10	0,25758632	0,69226597	- 3148,0745
11	0,25758720	0,69226562	- 3148,2682
12	0,25758729	0,69226640	- 3148,3373
13	0,25758718	0,69226610	- 3148,3547
14	0,25758741	0,69226638	- 3148,3578
16	0,25758745	0,69226647	- 3148,3584

La précision sur l'énergie E_0 peut être considérée de l'ordre de 10^{-7} et celle sur I_2 encore meilleure et cette précision est largement suffisante pour apprécier les variations d'énergie lors de la compression.

Organigramme du calcul de l'énergie de Li^+

Intégrales simples à calculer : $I_1(z)$; $I_2(z)$; $I_2'(z)$.

Intégrales doubles à calculer : $D_1 = \int_0^\infty i_1(u) du \int_0^u i_2(y) dy = \int_0^\infty i_1(u) I_2(zu) du$

$D_2 = \int_0^\infty i_2(u) du \int_0^u i_1(y) dy = \int_0^\infty i_2(u) I_1(zu) du$

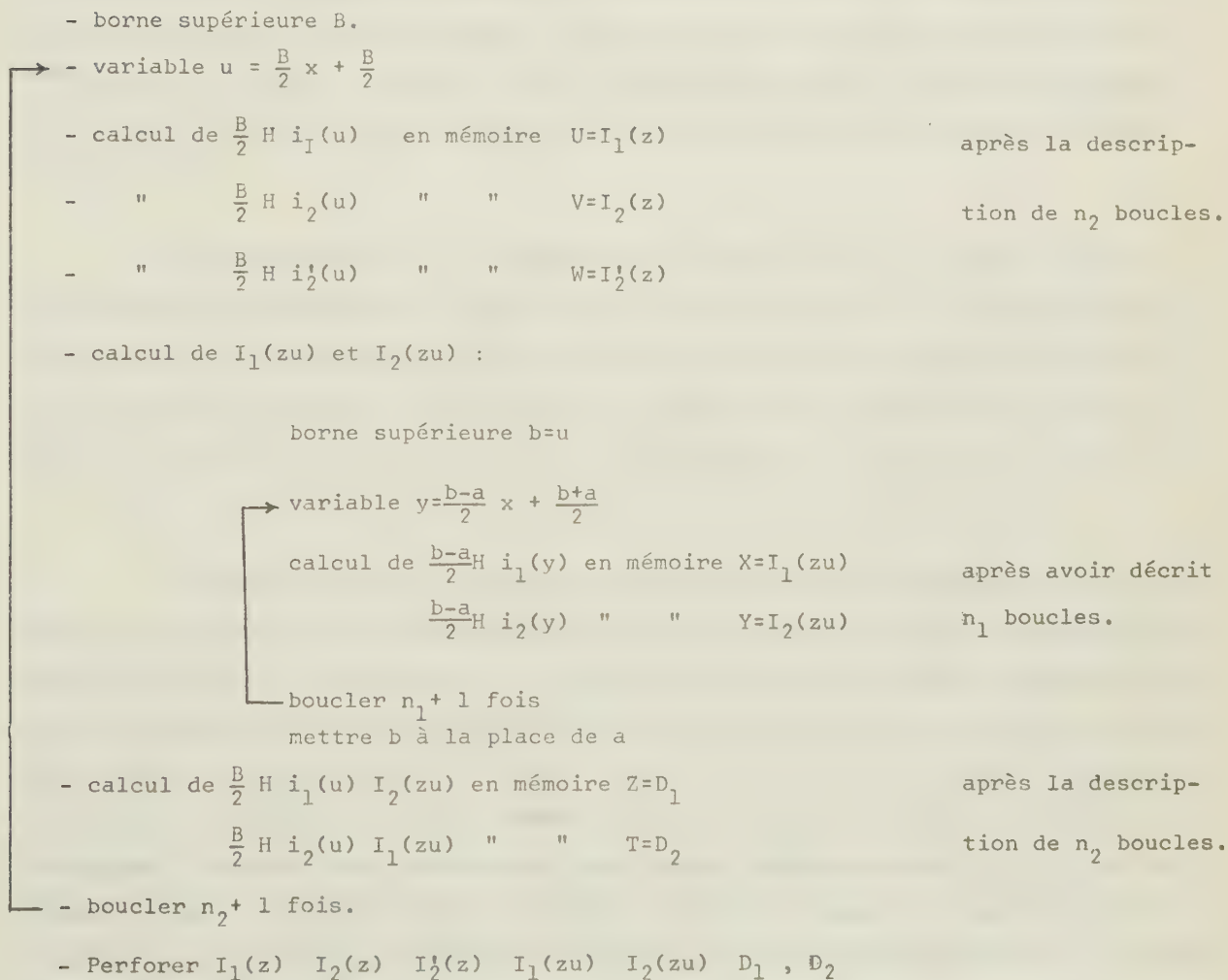
Entrée dans le programme.

Lire u_0 , t , z , B , Z , E_0 , n_1 , n_2 , x_i , H_i , constantes.

Bornes inférieures des intégrales $A=0$ pour $I_1(z)$, $I_2(z)$, $I_2'(z)$

$a=0$ pour $I_1(zu)$, $I_2(zu)$.

Début du calcul des intégrales :



contenus dans les mémoires U , V , W , X , Y , Z , T

- Calculer E et E_c , perforer les résultats.

- Recommencer la lecture de nouvelles données.

Commentaires de l'organigramme :

Tous les calculs ont pu être effectués en choisissant des méthodes de Gauss d'ordre $n_1=3$ et $n_2=16$ avec un seul intervalle d'intégration 0,B. La valeur de B introduite dans le programme par carte lecture pouvait être modifiée très facilement en même temps que les valeurs de u_0 , t , z . Le contrôle sur la validité de la borne supérieure B se fait par l'examen du dernier terme de la somme $\sum H_j i(x_j)$ comparé à la somme totale. Nous avons toujours constaté que ce dernier terme ne modifiait plus la valeur de la somme. Ce contrôle a été simplifié par une perforation des contenus de mémoires U, V, W, X, Y, Z, T à la fin de chacune des $n_2 + 1$ boucles.

Avant de passer au calcul de l'énergie nous avons placé un ordre de bouclage renvoyant au calcul des intégrales après avoir remplacé la borne inférieure A par la borne supérieure B du premier calcul. Ceci permettait de calculer les valeurs des intégrales si la borne B choisie avait été insuffisante ou si la précision demandée par les variations d'énergie n'avait pas été compatibles avec une méthode de Gauss d'ordre $n=16$.

Pour simplifier le programme et raccourcir le temps de calcul, nous avons choisi une borne supérieure B commune à toutes les intégrales, ce qui est évidemment critiquable : les fonctions i_1 , i_2 et i_2' tendent en effet vers zéro de plus en plus vite quand on s'éloigne à l'infini, la plus étendue étant la fonction i_1 . Ceci permettait de constater que la valeur des intégrales I_2 , I_2' était atteinte avant d'obtenir celle de I_1 et de prévoir aisément si la valeur de B était valable.

La comparaison du contenu des mémoires U et X et des mémoires V et Y permettait aussi de tirer des conclusions sur la précision des calculs. En effet chaque couple de mémoires contenait en fin de calcul les valeurs de la même intégrale, calculée sur pratiquement le même intervalle. Il y a cependant une différence essentielle car l'intégrale contenue dans la mémoire U est obtenue par un choix de 17 points sur l'intervalle d'intégration, conformément à la méthode de Gauss (Annexe V), alors que la mémoire X totalise les intégrations dans chaque sous-intervalle x_j à x_{j+1} par une méthode de Gauss d'ordre 3. Nous choisissons donc dans chacun des sous-intervalles 4 points y_j ce qui fait un total de $4.17=68$ points sur tout l'intervalle 0B. Les fonctions i_1 et i_2 se confondent donc avec des polynômes de Legendre en quatre fois plus de points dans le deuxième calcul que dans le premier. La précision est donc certaine dans le deuxième cas, le seul défaut étant le nombre important de raccordements des

polynômes de Legendre entre chaque sous-intervalle avec des tangentes différentes de part et d'autre de x_j . Nous avons comparé les deux valeurs obtenues pour I_1 et pour I_2 et constaté que la précision était excellente.

Indiquons un exemple pris au hasard : $u_0 = 2,4$; $t = 0,126$; $z = 2,691$

I_2 (17 points) = 0,012820453

I_2 (68 points) = 0,012820470

I_1 (17 points) = 0,034519307

I_1 (68 points) = 0,034519318

Précisons enfin que les valeurs de x_j sont imposées par la méthode de Gauss et ne sont pas distribuées régulièrement sur l'intervalle OB. Il y a un resserrement aux extrémités de l'intervalle, ce qui entraîne que le dernier point x_j est très voisin de B et comme il constitue la borne supérieure d'intégration à l'aide de 68 points, on peut affirmer que pratiquement les intervalles d'intégration sont identiques dans les deux méthodes.

Pour trouver rapidement les valeurs des paramètres u_0 , t , z conduisant à un minimum absolu pour la valeur de l'énergie, on a intérêt à se contenter d'une méthode de Gauss d'ordre $n_2 = 13$ et même moins. L'énergie varie en effet beaucoup avec la valeur des paramètres et on peut accepter une précision de beaucoup plus faible que celle du calcul définitif. Le temps de calcul se trouve alors réduit aux 2/3.

On peut encore indiquer qu'il était particulièrement commode de faire précéder les ordres de bouclage d'un ordre de modification du nombre de boucles. C'est ainsi qu'en Autoprogrammation on pouvait changer à loisir l'ordre de la méthode de Gauss sans modification du programme en substituant aux anciennes valeurs x_j et H_j les nouvelles introduites par cartes de chargement.

En fin de calcul la machine demandait automatiquement à lire une nouvelle carte de données, ce qui permettait d'en préparer une série à l'avance.

Il a été jugé préférable de rechercher graphiquement le minimum de l'énergie plutôt que par test automatique des résultats car le temps de calcul entre chaque résultat était trop long.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J. BARRIOL et J. REGNIER - C. R. Acad. des Sciences, t. 237, p. 307-308
séance 27 juillet 1953.
- (2) J.C. SLATER - Phys. Rev., Vol. 36, p. 57-65, 1930.
- (3) Les moments dipolaires - J. BARRIOL, Gauthier-Villars, Paris 1957.
- (4) E.A. MOELWYN-HUGHES - Physical Chemistry, Pergamon Press London, New-York,
Paris p. 373 et suivantes, 1957.
- (5) K.F. HERZFELD and Kl Wolf - An. der Physik, 76, p. 71 et 567, 1925.
- (6) E.G. WIKNER et T.P. DAS - Phys. Rev., 1957, 107, 497.
- (7) R.M. STERNHEIMER - Phys. Rev., 1954, 96, 951.
- (8) R.M. STERNHEIMER - Phys. Rev., 1957, 107, 1565.
- (9) L. PAULING - Proc. Roy. Soc., 1927, A 114, 181.
- (10) K. FAJANS et G. JOOS - Zeits. für Physik, 1924, 23, 1.
- (11) M. BORN et W. HEISENBERG - Zeits für Physik, 1924, 23, 388.
- (12) J. TESSMAN, A.H. KAHN et W. SHOKLEY - Phys. Rev., 1954, 92, 890.
- (13) K. BOCKASTER - Phys. Rev., 1956, 102, 729.
- (14) R.A. BUCKINGHAM - Proc. Roy. Soc., London, 1937, A 160, 94.
- (15) J.E. MAYER et M.C. MAYER - Phys. Rev., 1933, 43, 605.
- (16) N.F. MOTT et R.W. GURNEY - Electronic Process in ionic crystal, Oxford 1948, p. 14.
- (17) A. DALGARNO et J.T. LEWIS - Proc. Roy. Soc., London A 240, N°1221, p. 284.
- (18) P.S. EPSTEIN - Phys. Rev., 1926, 28, 695.
- (19) Ivar WALLER - Zeitschr. für Physik, 1926, 38, 635.
- (20) G. WENTZEL - Zeitschr. für Physik, 1926, 38, 518.
- (21) H.R. HASSE - Proc. Cambridge Phil. Soc., 1930, 26, 542 et 1931, 27, 66.
- (22) J. BARRIOL et J. REGNIER - Journal de Physique et le Radium, tome 15 juin 1954,
p. 528-530.
- (23) J.C. KIRKWOOD - Phys. Z., 1932, 33, 57.
- (24) J.K. KNIPP - Phys. Rev., 1939, 55, 1244.
- (25) J.C. SLATER et J.G. KIRKWOOD - Phys. Rev., 1931, 37, 682.
- (26) J.P. VINTI - Phys. Rev., 1932, 41, 813.
- (27) HEYDWEILER - Phys. Z., 1925, 26, 526.
- (28) C. CUTHBERTSON et M. CUTHBERTSON - Proc. Roy. Soc., 1911, Série A 84, 13.
- (29) J. BARRIOL et J. REGNIER - Journ. de Phys. et le Radium, 1955, 16, 641.
- (30) C. ZENER - Phys. Rev., 1930, 36, 51.
- (31) N. BOURBAKI - Livre IV, Fonctions d'une variable réelle, p. 149, Hermann Editeur,
1951.

- (32) G. VALIRON - Théorie des fonctions, p. 212, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1948.
- (33) Integraltafel II. Teil Bestimmte Integrale - Wolfgang Gröbner u. Nikolaus Hofreiter, Springer Verlag 1950, p. 61.
- (34) MINEUR - Techniques de calcul numériques, Béranger.
- (35) L. PAULING et B. WILSON - Introduction to quantum mechanics, Mc Graw Hill, 1935.
- (36) J. BARRIOL - La condition des molécules, Gauthier -Villars, Paris, 1958.
- (37) E. WEISLINGER - Thèse 3° cycle, Nancy 1958.
- (38) J. KRUG, H. WITTE et E. WOLFEL - Z. Physik Chem., N.F. 4 (1955) 36
- (39) M.L. HUGGINS et J.E. MAYER - J. Chem. Phys., 1933, 1, 643.

TABLE DES MATIERES

<u>AVANT PROPOS.</u>	4
<u>INTRODUCTION.</u>	5
<u>PREMIERE PARTIE : CALCUL VARIATIONNEL DES POLARISABILITES IONIQUES.</u>	7
Fonctions perturbées du type I.	9
Ions ayant la structure de He.	11
Ions ayant la structure de Ne.	13
Fonctions perturbées du type II.	15
Fonctions perturbées du type III.	17
Conclusion.	25
 <u>DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA DEFORMATION DES IONS ET DES ATOMES.</u>	 28
Chapitre I : L'atome d'Hydrogène.	29
Préliminaires.	29
I - Bases de la méthode.	29
II - Principes des méthodes de calcul numérique de l'énergie.	30
III - Comparaison des méthodes et commentaires des résultats.	37
Chapitre II : L'ion Lithium.	47
Préliminaires.	47
I - Bases de la méthode.	48
II - Méthode de calcul numérique de l'énergie.	51
III - Résultats et commentaires.	52
 <u>TROISIEME PARTIE : VARIATIONS DES POLARISABILITES.</u>	 66
Introduction.	67
I - Bases de la méthode.	67
II - Méthode de calcul numérique.	68
III - Résultats et commentaires.	68
 <u>CONCLUSIONS GENERALES.</u>	 74
 <u>ANNEXES.</u>	 A1 à A12
 <u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

Théorie dynamique de propagation des Rayons X dans les cristaux.

Vu et Approuvé,
Nancy, le 27 mai 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Pour le Doyen, l'Assesseur délégué

Vu et Permis d'imprimer

J. Aubry

Nancy, le 30 mai 1963

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. IMBS

